

**Aufbau eines Systems zur schnellen
Datenerfassung für die
Rapidspektrometrie**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

JOACHIM MENTFEWITZ
aus Jüterbog

Bochum 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0044

**Aufbau eines Systems zur schnellen
Datenerfassung für die
Rapidspektrometrie**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

JOACHIM MENTFEWITZ
aus Jüterbog

Bochum 1988

eingereicht am : 11.11.1988
mündliche Prüfung am : 16.12.1988

Vorsitzender : Prof. Dr. W.R. Roth
Referent : Prof. Dr. G. Bergmann
Korreferent : PD Dr. H.-J. Götze
Dritter Prüfer : Prof. Dr. G. Snatzke

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Analytische
Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit
vom Februar 1982 bis April 1987 durchgeführt

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann danke ich sehr
für die Betreuung und für seine
hilfreichen Anregungen für diese Arbeit

Allen Kollegen danke ich für die
ständige Diskussionsbereitschaft
und Zusammenarbeit

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Ausgangsposition der Arbeit	4
2.1. Literaturübersicht	6
2.1.1. Rapid-Spektroskopie	6
2.1.2. Flow-Techniken	10
2.2. Problemstellung	14
3. Beschreibung der Meßapparatur	15
3.1. Das Spektrometer	17
3.2. Die Stopped-Flow-Apparatur	23
3.3. Überlegungen zur Lösung des Zeitproblems bei der Datenerfassung	25
3.4. Die Datenerfassungs- und verarbeitungs-Hardware	28
3.4.1. Der Mikrorechner	29
3.4.2. Das Wechselpuffersystem	32
3.4.2.1. Die Funktionsblöcke der Logikplatine	35
3.4.2.2. Der Wechselpuffer	39
3.4.2.3. Die Funktionsblöcke der weiteren Hardware	40
4. Datenerfassung und -bearbeitung	43
4.1. Steuerung und Datenerfassung	43
4.2. Ablauf einer Messung	46
4.2.1. Kalibrierung und Messung	49
4.2.2. Programme zur Datenerfassung	51
4.3. Die Datenübertragung vom Mikrorechner zum PDP 11/34-Rechner	55

4.4.	Die Datenauswertung mit Fortran-Programmen	56
4.4.1.	Das Kalibrierprogramm MEKAL	57
4.4.2.	Das Standardisierprogramm MEKORR	60
4.4.3.	Programm zur Auswertung von Reaktionen	
	1.Ordnung	64
4.4.4.	Weitere Fortranprogramme	68
4.5.	Messung bei konstanter Wellenlänge	74
5.	Bestimmung der Geräteparameter	76
5.1.	Messung der spektralen Spaltbreite	76
5.2.	Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Gitter- stellung und Wellenlängenbereich des Monochroma- tors	77
5.3.	Richtigkeit und Linearität der Extinktion	81
5.4.	Reproduzierbarkeit und Rauschen	84
5.4.1.	Wellenlängenreproduzierbarkeit	88
5.4.2.	Langzeitmessung	91
5.4.3.	Kurzzeitmessung	96
5.5.	Messung der Zeit zwischen Start und Stop der Stopped-Flow-Apparatur	103
6.	Messungen zur Kinetik	109
6.1.	Die Eisen-Rhodanid-Reaktion	109
6.2.	Kinetik der Eisen-Rhodanid-Reaktion	111
6.3.	Durchführung der Reaktion	115
6.4.	Auswertung der Reaktion	119
6.4.1.	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	124
6.4.2.	Berechnung der Aktivierungsenthalpie und -entropie	140
6.4.3.	Bewertung der Ergebnisse	148
7.	Zusammenfassung	150
8.	Literaturverzeichnis	152

A. Anhang	156
A1. Programmsequenzen und Ausführungszeiten für die betrachteten Datenerfassungsmodelle	156
A2. Aufbau der Hardware	158
A2.1. Schaltplan der Logikplatine	158
A2.2. Schaltplan des Wechselpuffers	159
A2.3. Schaltpläne der weiteren Module	160
A3. Aufbau der Software	163
A3.1. Flußdiagramm des Programms MEKAL	163
A3.2. Flußdiagramm des Programms MEKORR	166
A3.3. Flußdiagramm des Programms MEORD	167
A4. Aufbau des Kenndatenblocks	169
A5. Verwendete Lösungen	170
A6. Exponentielle Regression	172

1. Einleitung

Die UV/VIS-Spektroskopie gehört zu den ältesten apparativen Analysenmethoden. Neben qualitativen Bestimmungen eignet sie sich, wie kaum eine andere Methode, zur genauen quantitativen Analyse, da das Lambert-Beersche Gesetz in weiten Bereichen gültig ist.

Eine Strahlungsquelle erzeugt ein Energiespektrum, aus dem durch einen Monochromator eine bestimmte Wellenlänge ausgesondert wird. Diese Strahlung wird durch die Probe geleitet und von ihr geschwächt. Die Intensität der durchgelassenen Strahlung wird gemessen. Das Verhältnis des durch die Probe hindurchgetretenen Anteils zur gesamten eingesetzten Strahlung ist ein Maß für die Konzentration der Probe. Der Logarithmus dieses Quotienten, die Extinktion, ist direkt proportional zur Konzentration und wird deshalb zur Aufstellung von Eichgeraden verwendet. Dazu werden die Extinktionen von Lösungen mit bekannter Konzentration bei einer Wellenlänge gemessen.

Eine Eichgerade ermöglicht quantitative Analysen. Aus der gemessenen Extinktion einer Probe läßt sich direkt die Konzentration berechnen.

Wegen der Additivität der Extinktion ist die Mehrkomponentenanalyse möglich. Dazu wird die Extinktion von Lösungen der Einzelkomponenten bekannter Konzentration bei mehreren Wellenlängen (1 Wellenlänge je Komponente) gemessen. Die Messung der Extinktion des Mehrkomponentengemischs bei diesen Wellenlängen und anschließende Matrizenrechnung führt zu der Konzentration der Einzelkomponenten.

Da sich bei chemischen und biologischen Reaktionen Konzentrationen verändern, bietet sich die UV/VIS-Spektroskopie an, um Reaktionsverläufe zu untersuchen. Aus den Ergebnissen dieser Messungen können neben der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und thermodynamischen Daten auch Rückschlüsse auf den Ablauf der Reaktion, wie z.B. das Auftreten reaktiver Zwischenstufen, gezogen werden.



Die Untersuchung langsamer kinetischer Vorgänge ist relativ unproblematisch. Für die Untersuchung schneller kinetischer Abläufe gibt es 2 Möglichkeiten.

Im einfachsten Fall wird die schnelle Analyse bei einer fixen Wellenlänge durchgeführt. Dabei wird das Extinktions-Zeit-Verhalten ermittelt, das in einen Konzentrations-Zeit-Verlauf umgerechnet wird.

Zur schnellen Mehrkomponentenanalyse und zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen ist die Registrierung bei einer Wellenlänge nicht mehr ausreichend. Es ist erforderlich, ganze Spektren in kurzer Folge zu registrieren. Die schnelle konsekutive Registrierung von Spektren erfordert einen großen apparativen Aufwand:

- Spektrometer mit Wiederholungsmöglichkeit
in kurzen zeitlichen Abständen
- Mischvorrichtung
- Datenerfassungssystem

Je höher die zu messende Reaktionsgeschwindigkeit ist, um so schwerer ist es, Geräte zu konstruieren, die diesen Anforderungen entsprechen.

Bei den Rapidspektrometern geht der Trend in neuerer Zeit weg von Systemen mit beweglichen Elementen und hin zu Polychromatoren in Verbindung mit Array-Detektoren.

Die Mischvorrichtung ist und bleibt ein mechanisches Problem. Es sind seit der Einführung der Continuous-Flow-Methode von Hartridge und Roughton im Jahre 1923 viele Geräte konstruiert worden, die mit kleineren Substanzmengen auskommen und geringe Totzeiten besitzen.

Die Datenerfassung ist in den letzten Jahren durch den Einsatz immer schnellerer und leistungsfähigerer Rechner bei sinkenden Preisen revolutioniert worden. Die in früheren Jahren entwickelten analogen Aufzeichnungsmethoden sind, genau wie die Algorithmen zur Datenreduktion ohne Informationsverlust in der Anfangszeit der Rechner, heute relativ uninteressant geworden.

Die anfallenden analogen Meßwerte werden digitalisiert und dann abgespeichert. Danach können sie bearbeitet und ausgewertet werden.

Neben der Datenerfassung kann der Rechner auch noch Aufgaben der Steuerung und der Systemkontrolle übernehmen. Dadurch wird eine weitgehende Automatisierung der Rapidmessungen erreicht.

In der vorliegenden Arbeit wird ein System aus einem Rapiidspektrometer mit Schnellscanmonochromator, einer Stopped-Flow-Apparatur und einem Mikrocomputer zur Steuerung und Datenerfassung verwendet.

2. Ausgangsposition der Arbeit

Die Erfassung schneller kinetischer Vorgänge wurde in der Vergangenheit mit den unterschiedlichsten Geräten und Verfahren untersucht. Dabei sind vor allem 3 Probleme zu lösen:

- Konstruktion einer Vorrichtung zum schnellen Mischen zweier oder mehrerer Reaktionspartner in der Meßküvette
- Aufbau eines Rapsidspektrometers zum schnellen Durchfahren des gewünschten Spektralbereichs
- Möglichkeit einer schnellen Erfassung und Speicherung der anfallenden Daten

Zum schnellen Vermischen der Reaktionspartner wurde eine größere Anzahl von Verfahren entwickelt (s. Kap. 2.1.2.). Bei relativ langsamen Reaktionen genügt es meistens, die Komponenten in einer normalen Küvette zu vermischen und dann den Reaktionsverlauf zu beobachten; u.a. sind die langsamen oszillierenden Reaktionen (1 - 8) in dieser Weise gut zu verfolgen.

Der einfachste und deshalb oft praktizierte Weg ist die Messung bei fester Wellenlänge. Dabei kann eine Reaktion gut beobachtet werden, jedoch ist der Informationsgehalt über weitere Prozesse (Zwischenstufen) gering, eine Mehrkomponentenanalyse ist unmöglich.

Durch nacheinander ausgeführte Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen können in aufwendiger Weise ähnliche Ergebnisse wie bei der Rapsidspektrometrie erzielt werden.

Die Rapsidspektrometrie stellt hohe Anforderungen an die Arbeitsweise des Geräts. Es ist erforderlich, den gesamten interessierenden Spektralbereich in kurzer Zeit zu überstreichen und dieses in schneller Folge zu wiederholen. Somit liefert die repetierende Registrierung mit einem konventionellen Spektrometer bei hoher Scangeschwindigkeit nicht

den gewünschten Erfolg, da die Rückstellzeiten große zeitliche Lücken zwischen den Spektren bewirken, während die Reaktion weiterläuft. Es ist außerdem nicht einfach, die relativ großen Massen der zu bewegenden optischen Elemente (z.B. Gitter + Halterung, Spiegel, Detektoren und Spalte) zu beschleunigen. Verschiedene Lösungswege unterschiedlicher Verfasser werden in Kapitel 2.1.1. beschrieben.

Als Detektor für die Spektroskopie diente seit dem letzten Jahrhundert eine Photoplatte. Dort wurde das gesamte Spektrum simultan registriert (Spektrograph).

Seit etwa 1950 löste der Photomultiplier die Photoplatte ab. Die Spektrometer erhielten eine Vorrichtung zum Verändern der Wellenlänge, z.B. durch Drehen des dispersiven Elements. Die Aufzeichnung eines Spektrums wurde sequentiell vorgenommen, d.h. das Spektrum wandert sequentiell am Austrittsspalt vorbei (Monochromator).

Mit der Einführung der Diodenarrays in die UV/VIS-Spektroskopie zu Beginn der 70er Jahre gewinnt die Simultanspektroskopie wieder an Bedeutung.

Die Datenerfassung ist bis zur Einführung der Digitalrechner das größte Problem bei der Rapiidspektrometrie gewesen. Die Spektren können zwar von nachleuchtenden oder speichernden Oszilloskopen photographiert werden, aber die Wiederholrate ist bei diesem Verfahren sehr gering. Somit war es erforderlich, bei fester Wellenlänge zu arbeiten (s.o.) und den zeitlichen Reaktionsverlauf lediglich bei einer definierten Wellenlänge zu registrieren.

Der Digitalrechner setzt neue Maßstäbe in der Bewältigung großer schnell anfallender Datenmengen. Der Rechner ermöglicht, im Gegensatz zu den bisher verwendeten Registrierverfahren, eine hohe Repetitionsrate. Neben der Acquisition und der Speicherung bietet er auch die Möglichkeit zur Steuerung des Systems.

2.1. Literaturübersicht

2.1.1. Rapid-Spektroskopie

Für die Spektroskopie schneller Vorgänge besteht das Problem, daß ein ganzes Spektrum in kurzer Zeit erfaßt werden muß. Dazu ist eine Betrachtung der apparativen Möglichkeiten erforderlich. Man kann folgende Klassifizierung vornehmen:

Methode	sequentiell	simultan
Dispersion	"schneller" Monochromator	Polychromator oder Spektro- graph
Detektor	Photozelle Photoelement Photomultiplier	Photoplatte Arraydetektor
Registrierung	Oszilloskop + Photographie analoger Speicheroszillogr. Lichtschreiber Magnetband (analog) Transientenrecorder Rechner	Photoplatte Rechner

Das simultane Verfahren.

Beim simultanen Verfahren ist der Einsatz eines zweidimensionalen Empfängers erforderlich. In der Vergangenheit bot sich die Photoplatte als idealer Empfänger an. Durch schrittweise Verschiebung der Photoplatte konnten auch Spektrenserien registriert werden. Wenn man nicht auf die Photoplatte zurückgreifen will, stellt die simultane Methode ein elektronisches Problem dar, da die anfallenden Daten schnell abgerufen werden müssen.

Ein Spektrometer mit vielen Spalten und Detektoren (Polychromator) ermöglicht simultane Messungen ohne Photoplatte. Das Aneinanderfügen von Photomultipliern kleiner Bauform bringt in der UV/VIS-Spektroskopie nur eine geringe Auflösung (z.B. 30 Multiplier mit 5 nm Auflösung), erfordert aber einen hohen apparativen Aufwand. In der Emissionsanalyse wird dieses Verfahren oft verwendet.

Zu den Spektrometern mit ortsauflösendem Detektor gehören u.a. das Vidicon und das Reticon¹⁾.

Das Vidicon, ein zweidimensionales Diodenarray mit Elektronenstrahlabfrage, ist nichts anderes als eine modifizierte Fernsehkamera. Der erfolgreiche Einsatz dieser Technik (9 - 13) führte zur weiteren Entwicklung dieses Empfängertyps, vor allem in Hinblick auf höhere Empfindlichkeit ("intensified vidicon"). Wightman et al. (14), sowie Ridder und Margerum (15) setzten das Vidicon in Kombination mit einer Stopped-Flow-Apparatur ein.

Gauglitz (16) baute ein Vidicon-System zur Messung schneller Reaktionen, bei dem die Küvette für Absorptionsmessungen durchstrahlt und von oben gerührt wird. Senkrecht zur optischen Achse aus Lampe und Detektor befindet sich auf der einen Seite eine Fluoreszenz-Erregerlampe, auf der anderen Seite eine Blitzlampe. Die Blitzlichtphotolyse in der Kinetik wird von Goodall (17) beschrieben.

Santini, Milano und Pardue (18) stellten 1973 verschiedene Methoden der Rapid-Spektrometrie zusammen und stellten das Reticon vor. Das Reticon ist ein lineares Diodenarray mit interner Abfrage im Halbleiterbaustein. 1978 erschien ein für die Spektroskopie optimiertes Reticon (19). Mit 1024 Photodioden, einer Auflösung von weit unter 1 nm (abhängig

1) Handelsname der Firma EG & G RETICON

vom Polychromator bis zu 0.02 nm pro Diode) und einer integrierten Ausleseelektronik bietet das Reticon im Bereich der UV/VIS-Spektroskopie gute Handhabbarkeit bei geringem externen Aufwand und die Möglichkeit zum direkten Rechneranschluß.

Gerlinger und Schlemmer (20) stellten 1988 ein Simultan-Spektrometer vor, das mit einer Diodenzeile (512 Dioden mit 0.8 nm Auflösung) und einem abbildenden holographischen Gitter arbeitet. Anfällige optische Komponenten konnten somit vermieden werden. Die Spektrometereinheit wurde in ein Keramikgehäuse eingebaut, dauerhaft justiert und verklebt. Über Lichtleiter wird dieses System mit der Küvette verbunden. Damit sind Abstände von bis zu 50 m zur Küvette möglich (z.B. Ex-Schutz).

Eine sehr ausführliche Beschreibung und Bewertung aller Arraydetektoren vom Vidicon bis zum Reticon, bzw. CCD (Charge Coupled Device), dem modernen Bildsensor, lieferte Talmi (21,22) im Jahre 1975 und Jones (23,24) im Jahre 1985.

Das sequentielle Verfahren.

Beim sequentiellen Verfahren wird ein optisches Element im Monochromator möglichst schnell bewegt. Der Photomultiplier ist schnell genug, um die Intensitätsänderungen aufzunehmen. Die sequentielle Methode stellt vor allem ein apparatives Problem dar (s. Kap. 2.).

Es gibt eine Reihe von Methoden zum schnellen Verändern der Wellenlänge, wie z.B. ein rotierender oder oszillierender Galvanometerspiegel.

Ein besonders praktikables Verfahren mit guter Reproduzierbarkeit und geringen Totzeiten wird von Dolin (25) beschrieben und von Miller et al. (26), sowie in der vorliegenden Arbeit verwendet. Es handelt sich dabei um 24 auf einer Trommel angebrachte Winkelspiegel, die sich in der Zwischenfokalebene des Monochromators bewegen (s. Kap. 3.1.).

Die Datenerfassung.

Die Datenerfassung bei den Rapidverfahren geschieht in der heutigen Zeit ausschließlich mit dem Digitalrechner. Dabei ist der Grad der Automatisierung sehr unterschiedlich. Etliche Autoren beschreiben speziell konstruierte Interfaces (26,27).

Bei Schnellscangeräten wird das vom Detektor kommende analoge Signal verstärkt und danach mit einem A/D-Wandler digitalisiert. Jeder Wandelzyklus (Zeitpunkt) entspricht einem Punkt auf der Wellenlängenskala. Die zeitliche Auflösung wird von der Wandelrate bestimmt, die Auflösung der Wellenlängenskala ergibt sich durch die Scangeschwindigkeit. Die Punkt für Punkt anfallenden Daten werden in einen Speicher geschrieben.

Array-Spektrometer zeichnen im Array simultan das gesamte Spektrum mit einer vorgegebenen Auflösung auf. Danach wird das analog im Array gespeicherte Signal sequentiell ausgegeben, digitalisiert und dann vom Rechner gespeichert.

O'Keefe und Malmstadt (28) haben ein automatisiertes Spektrometer für Stopped-Flow- und Gleichgewichtsmessungen konstruiert und mit einem Rechner verbunden. Coolen et al. (29) haben sich bei einem ähnlichen System mit der Reduktion der Daten beschäftigt, um mit einem vorliegenden 8 K-Byte-Speicher arbeiten zu können. Sie verwenden eine Mittelwertbildung mit Klassen anwachsender Größe. Genshow (30) setzt ein modifiziertes Rapidspektrometer mit Rechner zu Reflexionsmessungen ein. Ein System zur Messung bei Reaktionen mit geringen Absorptionsänderungen beschreibt Goetz (31).

2.1.2. Flow-Techniken

Zur Analyse von kinetischen Vorgängen, z.B. zur Bestimmung von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten werden verschiedene Methoden angewendet.

Die Relaxationsmethoden (32,33) beruhen auf der sprunghaften Änderung äußerer Parameter, wodurch das reagierende System sehr schnell in eine neue Gleichgewichtslage übergeht. Die Zeitkonstante der Relaxation wird als Funktion der Zeit durch Konzentrationsbestimmung (Spektroskopie, Potentiometrie etc.) ermittelt. Sprunghafte Störungen des Gleichgewichts können einmalig oder periodisch (z.B. beim Drucksprung durch Ultraschall) hervorgerufen werden. Folgende Methoden kommen zur Anwendung:

- Temperatursprung (34 - 36)
- Drucksprung (37)
- Änderung der elektr. Feldstärke

Die Temperatursprungmethode ist die verbreitetste Relaxationstechnik. Ein Kondensator wird aufgeladen und dann über einen elektronischen Schalter (Thyristor) auf 2 in der Küvette befindliche Elektroden geschaltet. Die Entladung des Kondensators über die zwischen den Elektroden befindliche Lösung führt wegen ihres ohmschen Widerstands zu einem sprunghaften Temperaturanstieg in der Lösung. Der Temperaturimpuls führt zu einer Störung des bisherigen Gleichgewichts, der Relaxationsprozeß wird gemessen (s.o.).

Bei der Drucksprungmethode von Strehlow und Becker (37) wird eine mit einer Berstscheibe versehene Küvette im Autoklaven unter einen Druck gesetzt, der einige Atmosphären unter dem Berstdruck der Scheibe liegt. Dann wird die Berstscheibe mechanisch zum Platzen gebracht und gleichzeitig ein Oszilloskop getriggert, das die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Probe registriert.

Weitere Methoden zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten sollen nur aufgezählt werden, da sie relativ unbedeutend sind:

- elektrochem. Veränderungen
- Blitzlichtphotolyse (17,35)
- Fluoreszenzlöschung

Die wichtigsten Meßmethoden gehören zu den Flow-Techniken. Die Reaktionspartner werden in einem Strömungsrohr vermischt. Die dadurch eingeleitete Reaktion wird beobachtet. Wichtig bei schnellen Reaktionen ist das schnelle Vermischen der Komponenten ("rapid-mixing").

Die älteste Flow-Methode ist die "continuous-flow"-Technik. Zwei Lösungen strömen durch einen Mischkopf in ein Rohr, das als Küvette dient. An unterschiedlichen Beobachtungsstellen im Rohr ist die Reaktion unterschiedlich weit fortgeschritten. Der Nachteil dieser Methode ist der sehr hohe Verbrauch an Substanzen bis zu mehreren Litern, die kontinuierlich strömen müssen.

Die CFMIO-Methode (Continuous Flow Method with Integrating Observation) liefert eine Aussage über die Summe des gesamten Reaktionsablaufs, da die Beobachtung vom Mischkopf aus in Strömungsrichtung vorgenommen wird. Durch diese Beobachtungsweise werden der Mischvorgang und alle Phasen der Reaktion gleichzeitig gemessen. Ein Vorteil ist die hohe Schichtdicke (z.B. 2 cm (38)), die bei der einfachen "continuous-flow"-Methode zur Reduzierung des Substanzverbrauchs gering sein muß (Rohrquerschnitt !). Ein Nachteil beim CFMIO-Verfahren ist neben dem immer noch großen Substanzverbrauch (einige hundert ml) der Aufwand, der erforderlich ist, um aus der Summe aller simultan beobachteten Reaktionsstufen wieder ein verwendbares Signal zu berechnen (39 - 41).

Die "pulsed-flow"-Methode (38,42) von Owens und Margerum bietet die Vorteile der CFMIO-Methode bei einem auf etwa 1% reduzierten Substanzverbrauch (3-4 ml pro Substanz und Puls). Die Lösungen werden nicht mehr kontinuierlich, sondern in Pulsen mit einer Frequenz von etwa 1 Hz durch das Beobachtungsrohr gepreßt.

Die "stopped-flow"-Methode arbeitet mit sehr kleinen Substanzmengen bis in den Bereich weniger Mikroliter und akzeptablen Schichtdicken, ist jedoch instrumentell aufwendiger. Die Lösungen werden unter Druck rasch vermischt und die so erzeugte Strömung wird durch plötzliche Wegnahme des Drucks gestoppt (stopped-flow !). Danach beginnt die Beobachtung der Reaktion.

Margerum und Mitarbeiter (15,43,44), sowie Willis und Bittikofer (45) arbeiteten 1969 mit der Durrum-Gibson-Apparatur, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Stewart (46) beschrieb 1970 ein Verfahren zur Totzeitbestimmung bei dieser Apparatur. Die Automatisierung von Stopped-Flow-Geräten wurde von vielen Autoren vorangetrieben. Javier et al. (47) führten mit solch einem System quantitative Phosphatbestimmungen durch. Beckwith und Crouch (48) bauten 1972 eine vollständig mit Magnetventilen automatisierte Flußsteuerung auf. Eine "sequencer"-Logik steuerte nach einem Startimpuls die zeitliche Abfolge der Magnetventile.

Sanderson et al. (49) setzten neben der vollständigen Automatisierung einen Computer ein, der eine Real-Time-Datenerfassung ermöglichte. Mieling et al. (50) bauten 1976 ein System auf, bei dem ein Mikrocomputer die Steuerung der Magnetventile und ein Minicomputer die Datenerfassung übernahmen. Bonell und Defreese (51) automatisierten 1980 ein kommerzielles Stopped-Flow-Spektrometer mit 2 Mikrocomputern, um eine höhere Arbeitgeschwindigkeit zu erzielen. Beide Rechner wurden unabhängig voneinander betrieben, einer diente zur Steuerung und Datenacquisition, der andere als Benutzeroberfläche und für Berechnungen.

Stieg und Nieman (52) bauten 1980 ein mikrocomputergesteuertes Verdünnungssystem für eine Stopped-Flow-Apparatur und reduzierten damit die Anzahl der für eine Meßreihe anzusetzenden Lösungen. Wannowius (53) baute 1985 eine Stopped-Flow-Vorrichtung selbst auf und realisierte den Lichtweg mit Lichtleitern. Über die Stopped-Flow-Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie referierte Moore (54).

Weiterhin können Detektionen konduktometrisch, polarimetrisch, absorptionsspektrometrisch oder als Fluoreszenzmessungen durchgeführt werden.

Die Kombination von Stopped-Flow-Apparatur und Spektralphotometer ist die am meisten verbreitete Meßtechnik zur Untersuchung der Reaktionskinetik. Sie wird in vielen Bereichen der Chemie und in der Biochemie eingesetzt.

Besser als die dabei oft praktizierte Messung bei fester Wellenlänge ist die Registrierung eines gesamten Spektrums geeignet, um eine Auswertung bei verschiedenen Wellenlängen vornehmen zu können. Dadurch können z.B. reaktive Zwischenstufen erfaßt und Mehrkomponentenanalysen durchgeführt werden. Eine derartige Gerätekombination wird in der vorliegenden Arbeit verwendet.

2.2. Problemstellung

Bei schnellen Kinetikmessungen müssen, sofern nicht bei einer fixen Wellenlänge gearbeitet wird, große Datenmengen in kurzer Zeit erfaßt werden.

Aus den vorhandenen Elementen:

- Rapidspektrometer
- Stopped-Flow-Apparatur

sollte ein System zur schnellen Datenerfassung und Auswertung für kinetische Abläufe aufgebaut werden. Daraus ergeben sich folgende Teilgebiete:

- Mit einem Mikroprozessor, einem schnellen A/D-Wandler und zusätzlich aufzubauender Hardware ist eine möglichst schnelle Datenerfassung zu realisieren. Alle zeitkritischen Abläufe müssen von der unabhängig arbeitenden Hardware übernommen werden.
- Zur Steuerung und Datenerfassung ist für alle Meßprobleme ein Paket zeitoptimierter Programme in Maschinensprache zu erstellen.
- Die gemessenen Rohdaten sollen ohne vorherige Bearbeitung zu einem Minirechner übertragen werden. Dazu ist eine entsprechende Transfer-Routine zu schreiben.
- Die Bearbeitung, die Auswertung und das Plotten der Daten sollen auf einem PDP-Rechner erfolgen. Dazu ist ein Programmpaket in der Programmiersprache Fortran 77 zu erstellen.
- Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems sind verschiedene Geräteparameter zu bestimmen und mit statistischen Methoden zu untersuchen.
- Das zu entwickelnde System soll exemplarisch an einer Reaktion zwischen Eisen und Rhodanid zum Eisenmonorhodanatokomplex untersucht werden. Die ermittelten Daten sind mit den Literaturwerten zu vergleichen.

3. Beschreibung der Meßapparatur

Für die spektroskopische Messung schneller Vorgänge ist sowohl für die Messung der Spektren als auch für die Acquisition und Abspeicherung der Daten ein nicht unerheblicher Aufwand an Geräten erforderlich. Die in dieser Arbeit benutzte Apparatur wird im folgenden beschrieben. Die Verknüpfung der Geräte miteinander ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Das vorhandene Meßsystem besteht aus folgenden Elementen:

- Schnellscan-Spektrometer mit Lichtquelle, Photomultiplier und Verstärker (C)
- Stopped-Flow-Apparatur mit Thermostat (B)
- Laborrechner (PDP 11/34)¹⁾ (D)

Zur Datenerfassung und Anpassung aller Baugruppen wurden folgende Komponenten entwickelt und hinzugefügt:

- Mikroprozessor mit A/D-Wandler, Wechselpuffer und zugehöriger Hardware (A)

Der Mikroprozessor A ist das zentrale Element des Systems. Er steuert die Stopped-Flow-Apparatur und verarbeitet die Lichtschrankenimpulse des Spektrometers. Weiterhin dient er zur Zwischenspeicherung der Daten aus dem A/D-Wandler und zur Übertragung der gewandelten Werte auf den PDP-Rechner.

1) Fa. Digital Equipment, Maynard, USA

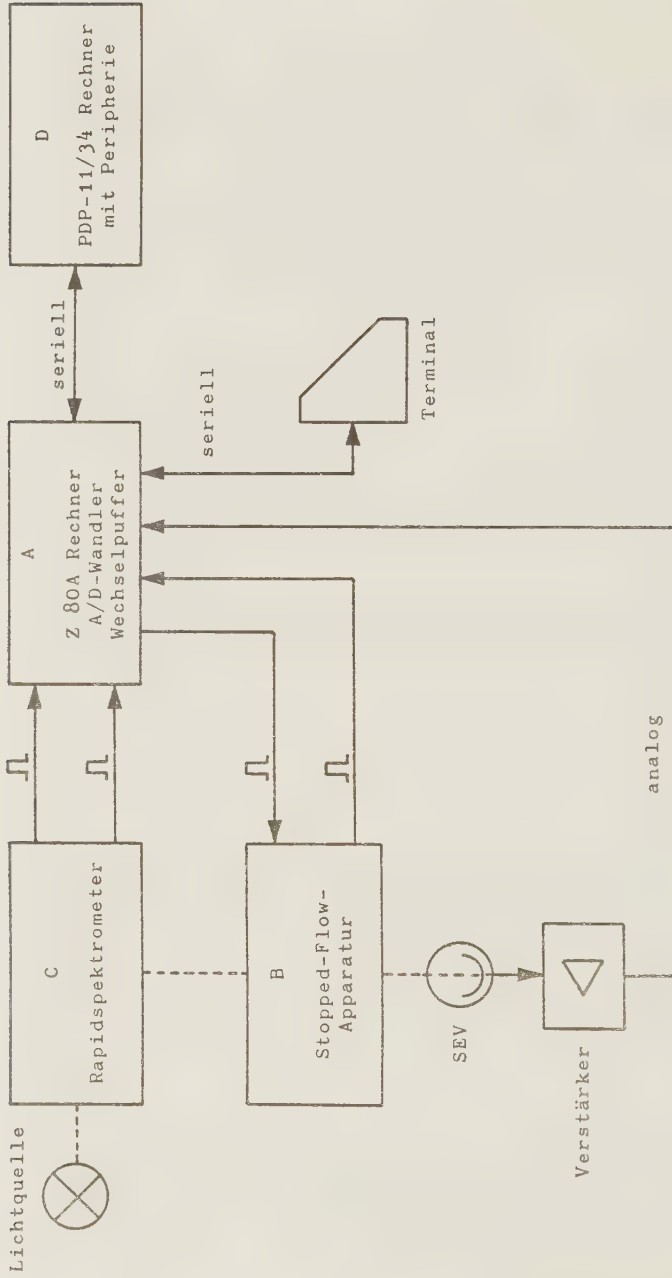


Abb. 3.1 : Blockschema des verwendeten Meßsystems

Parallel zum Wandler ist ein Transientenrecorder¹⁾ geschaltet (s. Abb. 3.2), um den Signalverlauf des Photomultipliers beobachten zu können. Die Kommunikation mit den beiden Rechnern läuft über ein VT52-Terminal, das durch einen Umschalter wahlweise am Mikroprozessor oder am PDP-Rechner betrieben werden kann.

Der PDP 11/34-Rechner dient zur Speicherung und Auswertung der Daten (s. Kap. 4.4.). Mit diesem Rechner können ein Bandlaufwerk, ein Plattenlaufwerk, ein Schnelldrucker, ein Plotter und weitere Rechner angesprochen werden.

3.1. Das Spektrometer

Das Spektrometer²⁾ besteht aus einem Schnellscan-Monochromator, mehreren austauschbaren Lichtquellen und einem Photomultiplier. Der Monochromator wird durch einen Balgen wahlweise mit einem Probenraum oder einer Stopped-Flow-Apparatur verbunden (s. Kap. 3.2.). Im Probenraum befindet sich ein Probenwechsler für 2 Küvetten. Weiterhin gehören zur Ausstattung Netzteile für die Lichtquellen, Vorverstärker und Verstärker für den Photomultiplier, sowie Steuer- und Regelelektronik für den Monochromator.

Der Aufbau des Monochromators ist in Abb. 3.3 dargestellt. Es handelt sich im Prinzip um einen additiven Gitter-Doppelmonochromator in Czerny-Turner-Anordnung ohne Mittelspalt. Anstelle des Mittelspalts wird ein rotierendes Winkelspiegelsystem verwendet (55). Er entspricht dem von Dolin et al. (25) beschriebenen Gerät.

1) Typ 802, Fa. Gould-Biomation, Cupertino, USA

2) Typ Norcon 501, Fa. Norcon, South Norwalk, USA

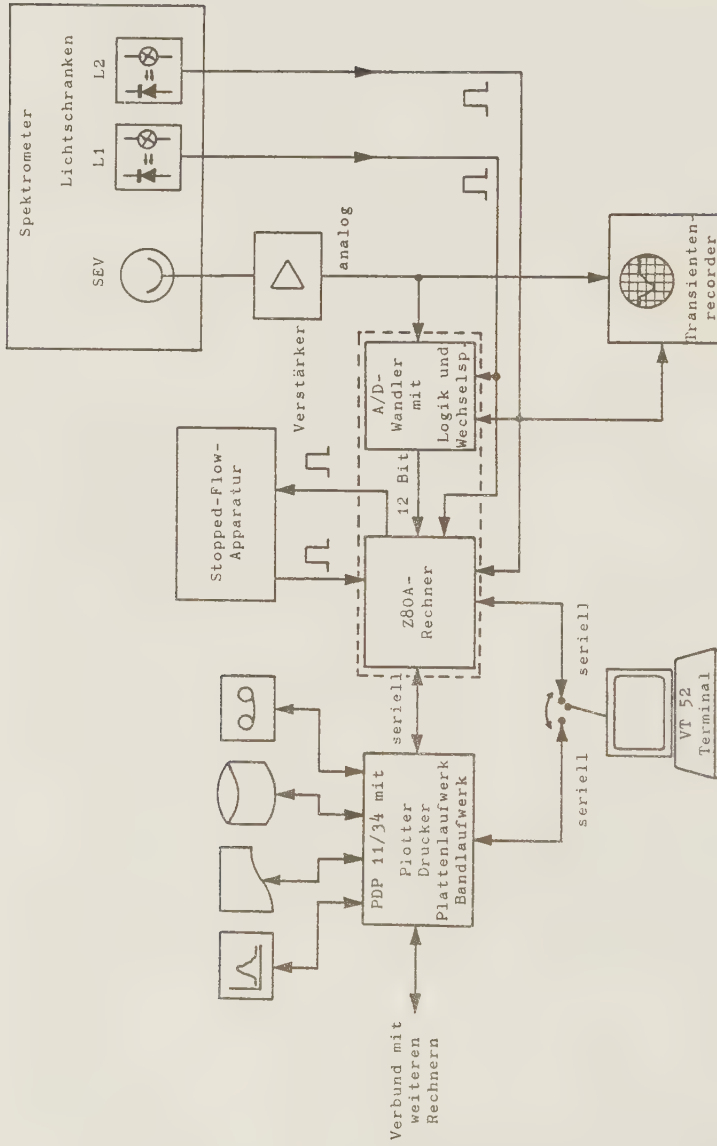


Abb. 3.2 : Schematischer Aufbau des verwendeten Meßsystems

L1 - Lichtschranke für Kennzeichnung des 1. Spiegels
L2 - Lichtschranke für Spektrananfang

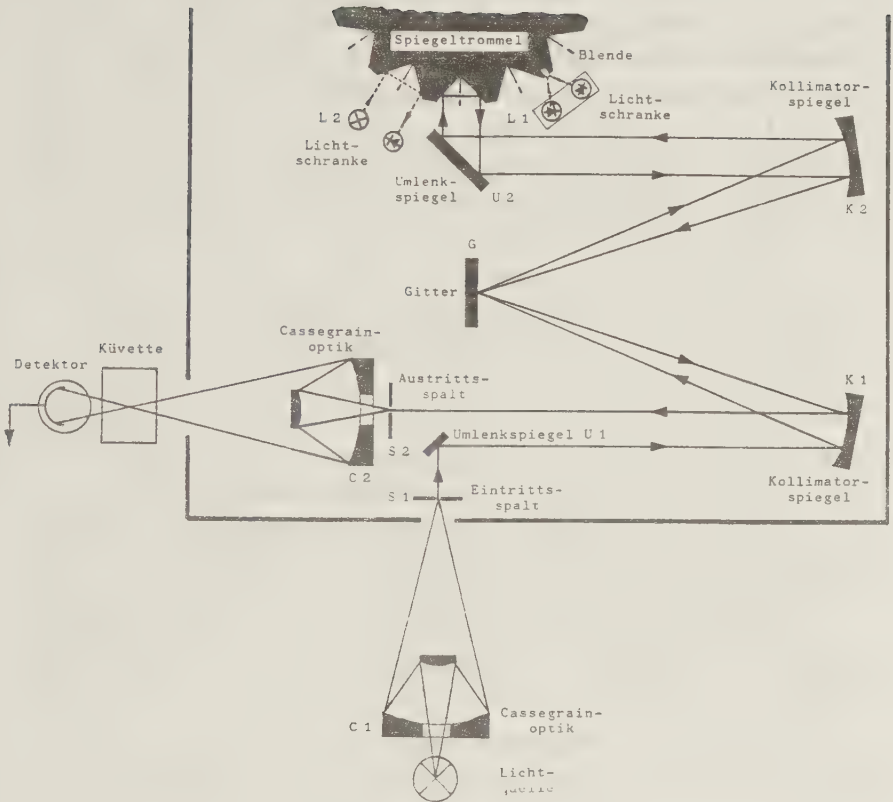


Abb. 3.3 : Schematische Darstellung des Schnellscan-monochromators

Das von der Lichtquelle einfallende Strahlenbündel wird von einer Cassegrain-Optik C1 (Bildweite 280 mm bis ∞) auf den Eintrittsspalt S1 fokussiert und fällt über einen Umlenkspiegel U1 auf den ersten Kollimatorspiegel K1 des Monochromators. Die Kollimatorbrennweite beträgt 400 mm. Das Plangitter G mit 258.03 Strichen/mm ist für die 1. Ordnung bei 320 nm geblazed (2'20"). Es ist 100 mm breit; daraus berechnet sich ein theoretisches Auflösungsvermögen von 51600 ($2 * 25800$, additive Dispersion, s.u.).

Vom Gitter fällt das Licht auf einen zweiten Kollimatorspiegel K2 und von dort über einen Umlenkspiegel U2 auf einen von 24 in der Mittenfokalebene rotierenden Winkelspiegeln. Die 24 Spiegel befinden sich am Rand einer mit vorwählbarer Geschwindigkeit rotierenden Trommel, wodurch neben einer schnellen Registrierung auch eine schnelle Spektrenfolge erreicht wird. Ein zweiter Durchgang des Lichts durch den Monochromator führt zur Verdoppelung der Dispersion und zur Verbesserung der spektralen Reinheit. Die monochromatische Strahlung fällt durch den Austrittsspalt S2 auf eine zweite Cassegrain-Optik C2; diese ist auf den Mittelpunkt der Küvette fokussiert. Hinter der Küvette ist der Detektor angebracht.

Bei einem Wellenlängendurchlauf (Scan) wird ein ca. 250 nm breiter Spektralbereich erfaßt. Die Grenzen dieses Bereichs werden durch die manuelle Einstellung des Gitters gewählt.

Die Scangeschwindigkeit ist mit den vorhandenen Bauteilen (2 austauschbare Motoren und zugehörige Treibriemen) in 4 Stufen veränderbar. Nach jedem Spektrum tritt eine Pause von 25% der Registrierzeit ein (s. Abb. 3.4 und Tabelle 3.1), da dann die Kanten der Winkelspiegel durch die Zwischenfokalebene bewegt werden. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der realisierbaren Geschwindigkeiten:

Zyklus- zeit [ms]	Scanzeit [ms]	Trommel- drehzahl [U/min]	Zyklus- frequenz [Hz]	Wellenlängen- vorschub [nm/ms]	Pausen- zeit [ms]
1.25	1	1800	800	250	0.25
6.25	5	360	160	50	1.25
12.50	10	180	80	25	2.50
62.50	50	36	16	5	12.50

Tabelle 3.1 : Registrierparameter des Schnellscan-Monochromators

Die Zykluszeit ist die Summe von Scanzeit und Pausenzeit.

Das Spektrometer liefert 2 Lichtschrankensignale, die eine Zuordnung des aktuellen Spiegels ermöglichen und den Start jedes einzelnen Spektrums signalisieren. Der Start eines jeden Spektrums wird durch eine Lichtschranke L2, die vom Winkelspiegel vor dem aktuellen Meßspiegel getriggert wird, angezeigt (s. Abb. 3.3). Über der Spiegeltrommel befindet sich eine Reflexlichtschranke L1, die von einem aufgeklebten reflektierenden Streifen getriggert wird. Damit wird einer der 24 Spiegel gekennzeichnet, alle anderen sind durch Fortzählen der Impulse der anderen Lichtschranke zuzuordnen. Die weitere Verarbeitung der Signale wird in Kapitel 4.1. beschrieben.

Folgende Lichtquellen stehen zur Verfügung:

- Halogenlampe 150 W ¹⁾
- D₂-Lampe 30 W ²⁾
- Gleichstrom-Hg-Lampe ST 41 ³⁾

1) Fa. Philips, Eindhoven, Niederlande

2) Fa. Manufacturers Supply, Southhampton, Großbritannien

3) fa. Colora Meßtechnik, Lorch/Württ.

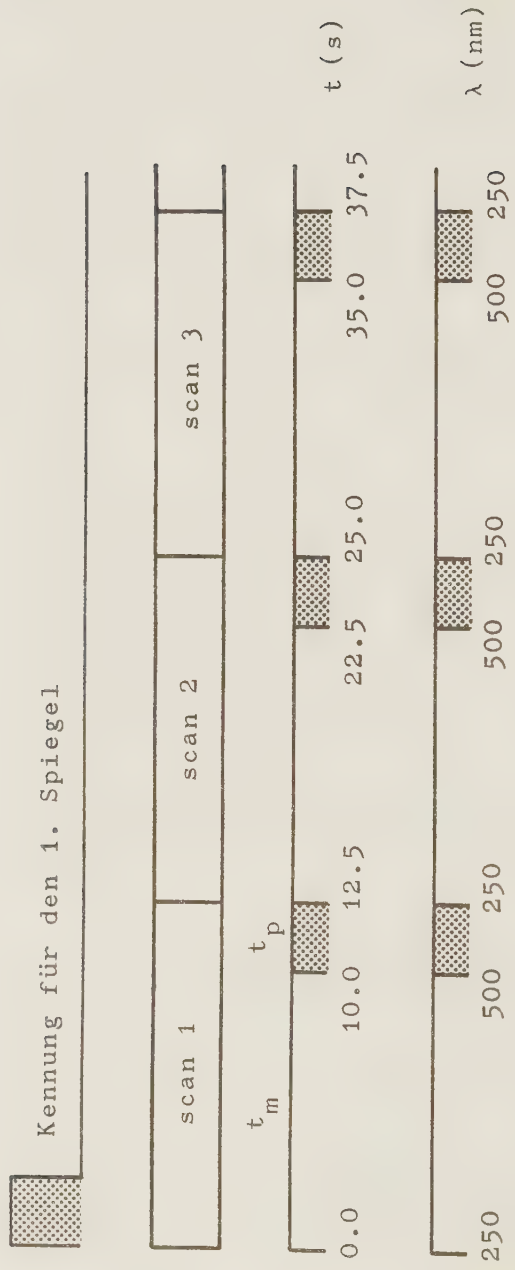


Abb. 3.4 : Ablaufdiagramm der kontinuierlichen Datenerfassung am Beispiel des 10 ms-Scan

Die 3 Lampen wurden je auf einen eigenen Schlitten montiert, der einen schnellen Lampenwechsel ermöglicht und die Justage erheblich vereinfacht. Die Lampen sind auf dem Schlitten in 2 Dimensionen fest justiert, so daß nur noch eine Stellschraube betätigt werden muß. Zu jeder Lichtquelle gehört ein stabilisiertes Netzgerät mit geringer Restwelligkeit.

Der Photomultiplier¹⁾ befindet sich direkt hinter der Küvette. Er ist mit einem Permalloymantel gegen magnetische Einflüsse abgeschirmt. Der zugehörige Impedanzwandler befindet sich direkt an der Ummantelung, wodurch die Störfestigkeit erhöht werden konnte.

3.2. Die Stopped-Flow-Apparatur

Die Stopped-Flow-Messungen wurden mit einer Stopped-Flow-Apparatur vom Typ Durrum D-110²⁾ durchgeführt. Der schematische Aufbau dieses Geräts ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Ein pneumatischer Kolben schlägt beim Starten der Apparatur auf 2 Spritzenkolben S1 und S2 und treibt die in den Spritzen befindlichen Lösungen über Kanäle durch einen Mischkopf M (Mixing-Jet) in eine quer zur bisherigen Strömungsrichtung stehende Küvette K. Die bereits im System vorhandene Lösung wird dabei in die Stop-Spritze S5 gedrängt. Der Kolben dieser Spritze schlägt an einen Anschlag, der den Fluß im System schlagartig stoppt ("Stopped-Flow"). Gleichzeitig wird ein Triggerkontakt T betätigt, der dem Rechner das Ende des Mischvorgangs anzeigt. Durch Verstellen des Anschlags läßt sich die bei einem "Schuß" durchströmende Reagenzienmenge einstellen.

1) Fa. Hamamatsu, Tokio, Japan

2) Fa. Durrum, Palo Alto, USA

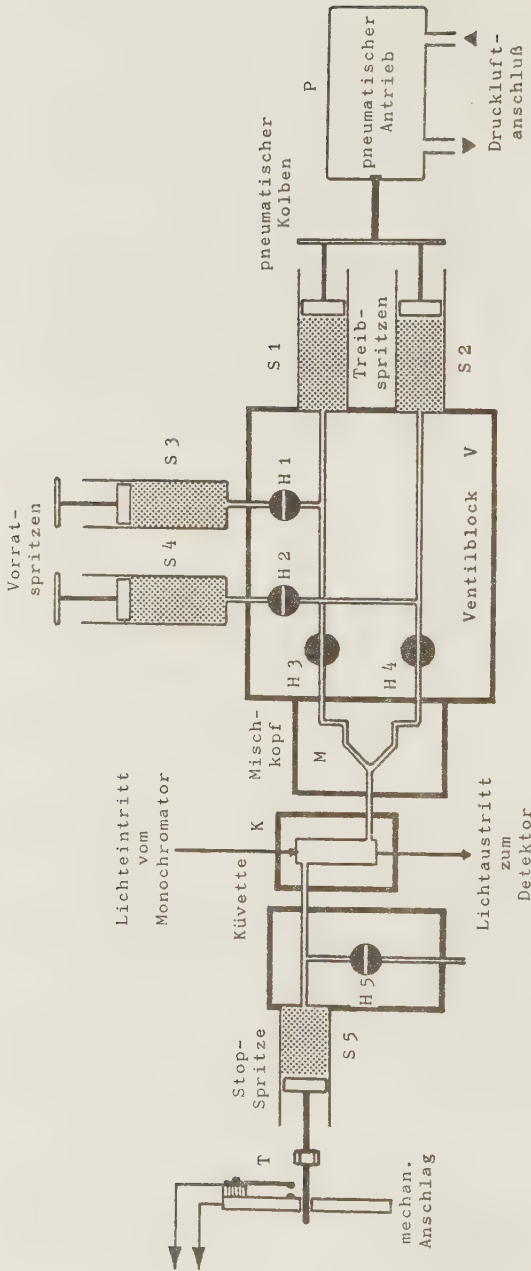


Abb. 3.5 : Aufbau der Stopped-Flow-Apparatur

- H1, H2 - Hähne zum Füllen der Treibspritzen
- H3, H4 - Hähne zum Sperren des Flusses beim Füllen
- H5 - Hahn zum Entleeren der Stop-Spritze
- T - Triggerkontakt

Die Meßküvette besitzt ein Volumen von 20 μ l bei einer Schichtlänge von 20 mm. Es wurde ein Verbrauch von 156 μ l pro Substanz und Reaktion vorgesehen, um das System vor der Messung gründlich zu spülen. Die Treibspritzen S1 und S2 besitzen ein Volumen von 2.5 ml und ermöglichen 14 aufeinanderfolgende Messungen. Danach ist ein erneutes Füllen der Treibspritzen aus den Vorratspritzen S3 und S4 erforderlich. Die Stop-Spritze S5 muß nach jedem "Schuß" mit dem Hahn H5 entleert werden.

Die Treibspritzen, der Ventilblock V und der Mischkopf M sind von einem thermostatisierten Wasserbad umgeben, die Küvette besitzt einen eigenen Anschluß am Thermostaten.

3.3. Überlegungen zur Lösung des Zeitproblems bei der Datenerfassung

Da bei schnellen Reaktionen große Datenmengen in kurzer Zeit anfallen, ergibt sich das Problem deren Bewältigung. Es gibt verschiedene Lösungsmöglichkeiten, die unter dem Aspekt des Zeitbedarfs untersucht werden sollen.

Das vom Photomultiplier erzeugte analoge Signal wird auf einen Verstärker geführt und dann von einem Operationsverstärker mit hochlinearer Kennlinie auf den für den A/D-Wandler erforderlichen Pegel angehoben.

Es wurde ein A/D-Wandler ausgewählt, der innerhalb von 3 μ s ein 12 Bit breites TTL-kompatibles Datenwort bereitstellt, das möglichst schnell vom Mikroprozessor eingelesen und abgespeichert werden muß. Da der Prozessor nur 8 Bit gleichzeitig verarbeiten kann, benötigt er 2 Zugriffe, um einen gewandelten Wert zu übernehmen (s. Kap. 3.4.).

Als Lösungswege für diese vorgegebenen Bedingungen wurden folgende Modelle unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht:

- Einlesen der Daten mit einem Port-Baustein vom Programm
 - mit einzelnen Befehlen
 - mit einem Blocktransferbefehl
- Einlesen der Daten mit einem DMA-Baustein (56,57)
 - im simultanen Betrieb
 - im sequentiellen Betrieb
 - kontinuierlicher Betrieb
 - Blockbetrieb
 - Einbyte-Betrieb
- Einlesen der Daten in einen Wechsellpuffer und anschließendes Umspeichern in den Rechner

Die einfachste Art, Daten zu übernehmen, ist der Einsatz eines Parallelports (57). An den Port A eines PIO-Bausteins werden 8 Bit, an den Port B 4 Bit angelegt. Die Programmsequenz zum Einlesen der Daten und Übertragen in den Hauptspeicher ist mit den zugehörigen Ausführungszeiten (56,58,59) im Anhang (A.1.) aufgelistet. Die gesamte Zeit für die Verarbeitung eines 2-Byte-Werts nach dieser Methode beträgt $18.5 \mu\text{s}$. Bei der höchst möglichen Registriereschwindigkeit von 1 ms/Spektrum können somit maximal 54 Punkte verarbeitet werden.

Bei Verwendung eines Blocktransferbefehls läßt sich nur wenig Zeit sparen (s. A.1.). Die gesamte Ausführungszeit beträgt $18 \mu\text{s}$. Dazu kommt noch die Zeit für das einmalige Laden der erforderlichen Zeiger und Zähler. In diesem Fall ist zusätzliche Hardware erforderlich, da beide Teile des Datenworts über denselben Port eingelesen werden müssen.

Eine drastische Kürzung der Ausführungszeiten beim Bewegen großer Datenmengen ermöglicht der Einsatz eines DMA-Bausteins (57). Dieser hochintegrierte Schaltkreis arbeitet unter Umgehung der CPU direkt zwischen Datenquelle und Speicher. Da er speziell für diese Aufgabe konzipiert ist, kann er ein Byte in 2 Taktzyklen bewegen. Man erreicht also Arbeitsgeschwindigkeiten von bis zu 2 MByte/s.

Für hohe Geschwindigkeiten ist es erforderlich, daß der DMA-Baustein gleichzeitig Daten liest und schreibt (simultaner Betrieb). Bei diesem Betrieb müssen viele spezielle Bedingungen erfüllt sein, um Kollisionen zu vermeiden. Beim problemloseren sequentiellen Einsatz wird ein Byte in den Baustein eingelesen und danach in den Speicher geschrieben. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs liegt bei max. 1 MByte pro Sekunde, ist aber immer noch fünfmal so schnell wie der Blocktransfer der CPU.

Da die Steuerung während des gesamten DMA-Vorgangs von der CPU auf den DMA-Baustein abgegeben wird, sind alle Funktionen des Prozessors blockiert. Das hat zur Folge, daß dynamische RAM-Bausteine, wie sie im hier beschriebenen System verwendet werden, keinen Refresh-Impuls erhalten und ihr Inhalt verloren geht. Damit ist der kontinuierliche Betrieb des DMA-Bausteins im vorliegenden Fall nicht realisierbar. Auch der Blockbetrieb, bei dem der Baustein nur bei Bedarf die Kontrolle übernimmt, scheidet aus demselben Grund aus.

Die einzige im vorliegenden System mögliche DMA-Betriebsart ist der sequentielle Einbyte-Betrieb, bei dem die CPU unerläßliche Kontrollfunktionen behält. Nach jedem übertragenen Byte wird die Kontrolle an die CPU zurückgegeben, die während dieser Zeit Refresh-Zyklen durchführt und Interrupts akzeptiert. Auch ein Einlesen der Ports (z.B. zum Abfragen der Lichtschranken) ist jetzt möglich. Anschließend wird die Kontrolle wieder an den DMA-Baustein übergeben. Dieser DMA-Betrieb wird relativ langsam. Da der DMA-Baustein sehr uni-

versell genutzt werden kann, ist eine umfangreiche Initialisierung und Programmierung erforderlich, um die gewünschte Betriebsart einzustellen. Bis zu 35 Steuerworte sind einzugeben (beim Interrupt-Betrieb noch mehr), wodurch die Gesamtzeit deutlich verlängert wird.

Der DMA-Betrieb setzt außerdem eine umfangreiche zusätzlich zu erstellende dem Problem angepaßte Hardware voraus.

Als Konsequenz aus diesen Betrachtungen wurde die Konstruktion eines Wechselpuffersystems (s. Kap. 3.4.2.) vorgesehen. Die dafür zu konstruierende Hardware ist zwar relativ aufwendig, jedoch bietet sie als einzige Alternative die Möglichkeit zur extrem schnellen Datenerfassung innerhalb eines Spektrums. Die Daten können mit der Geschwindigkeit, mit der sie vom Wandler kommen, erfaßt werden. Der schnellen Registrierung innerhalb eines Spektrums wurde der Vorrang gegenüber der lückenlosen Registrierung von Spektren gegeben.

3.4. Die Datenerfassungs- und Verarbeitungs-Hardware

Die Überlegungen zur Lösung des Zeitproblems (s. Kap. 3.3.) führten zu einer Erweiterung des bisherigen Systems durch folgende Komponenten:

- Mikrorechner
- Wechselpuffer
- A/D-Wandler
- Logikplatine
- weitere zugehörige Schaltungen

Die einzelnen Baugruppen werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.4.1. Der Mikrorechner

Beim verwendeten Mikrorechner handelt es sich um einen Mehrplatinen-Rechner mit ECB-Bus. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die einzelnen Baugruppen

- CPU-Platine
- Port-Platine
- Speicher-Platine

werden im folgenden beschrieben. Durch die übersichtliche Struktur und die Aufteilung in eigenständige gepufferte Funktionsgruppen ist dieses System problemlos erweiterbar.

Die CPU-Karte besteht aus einem Z80A 8-Bit Mikroprozessor¹⁾ mit 4 MHz Taktfrequenz, 4 EPROM-Sockeln für insgesamt 8K-Byte Festwertspeicher, sowie den zugehörigen logischen Elementen und Puffern. Der Festwertspeicher ist mit dem Systemmonitor, einem Tracer, dem Übertragungsprogramm (s. Kap. 4.3.) und weiteren Routinen belegt.

Auf der Port-Karte befinden sich ein Parallelport (Z80A-PPIO), ein serieller Port (Z80A-SIO), ein Zähler-/Zeitgeber-Baustein (Z80A-CTC) und weitere Bauteile. Der serielle Port dient mit seinen beiden Schnittstellen zur Kommunikation mit dem Terminal und zur bidirektionalen Datenübertragung mit dem Rechner PDP 11/34. Die seriellen Schnittstellen arbeiten nach dem 20 mA-current-loop-Standard über Optokoppler und können somit Daten auch über größere Entfernungen sicher übertragen. Der Zähler-/Zeitgeber-Baustein erzeugt die Baudrate für den SIO-Baustein und läßt sich softwaremäßig programmieren. Der Parallelport (16-Bit Breite) wird für die Steuerung und Abfrage der Geräte eingesetzt.

1) Fa. Zilog, Campbell, USA

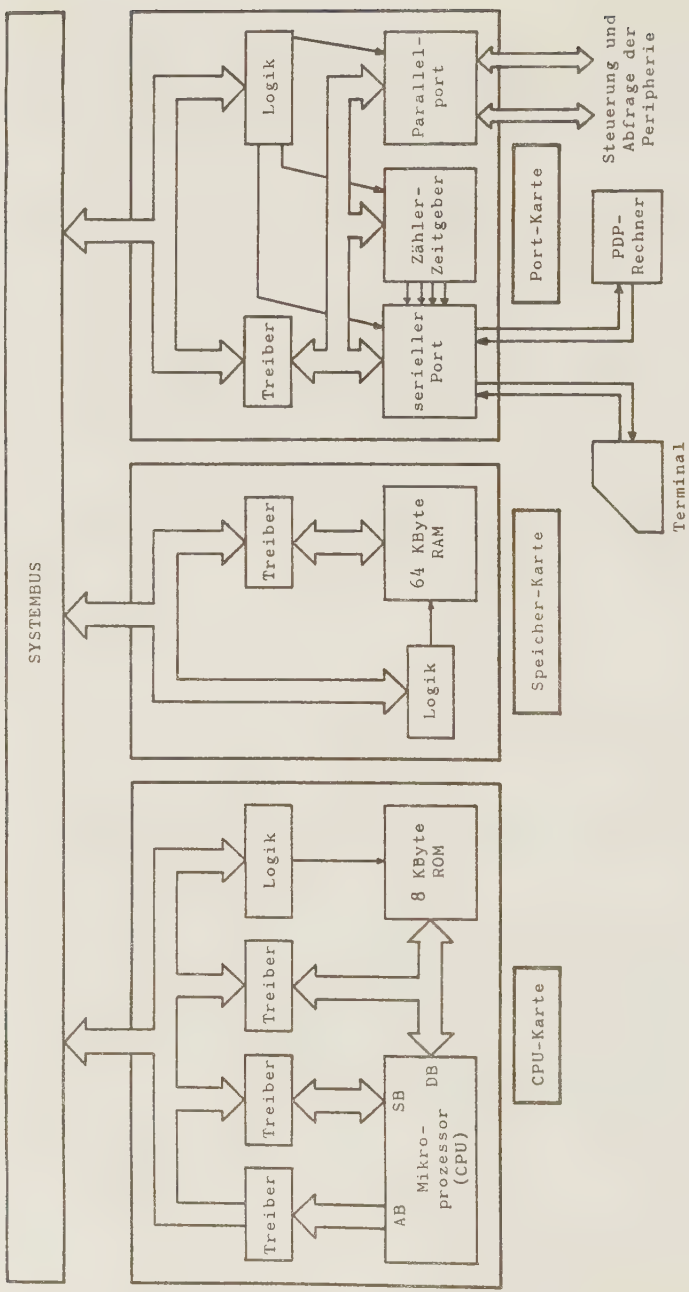


Abb. 3.6 : Schematischer Aufbau des verwendeten Mikrorechners

- AB - Adreßbus
- DB - Datenbus
- SB - Signalbus

Die Speicherkarte ist mit 32 dynamischen RAM-Bausteinen vom Typ 4116 (16k * 1 Bit) bestückt, wodurch ein 64 KByte Speicher zur Verfügung steht. Die Speicherbausteine sind in Blöcken zu je 16 KByte organisiert. Die oberen 16 KByte liegen parallel zu dem auf der CPU-Karte vorhandenen Betriebssystem und sind ausgeblendet, da die CPU insgesamt nur 64 KByte adressieren kann. Es werden somit effektiv nur 48 KByte Speicher genutzt. Die Aufteilung des Speicherbereichs ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

Adresse von bis	Länge in KByte	Inhalt
F800-FFFF	2	Übertragungsprogramm, weitere Routinen
F000-F7FF	2	Monitor
E000-EFFF	4	Tracer
C000-DFFF	8	frei
B800-BFFF	2	Stack
2000-B7FF	38	Endspeicher für Spektren
1800-1FFF	2	Hilfsspeicher für 1 Spektrum
1000-17FF	2	frei
0800-0FFF	2	Adresse für Wechselspeicher
0400-07FF	1	Programm
0100-03FF	3/4	Zähler, Zwischenspeicher f. Programm
0000-00FF	1/4	Restart-Adressen

Tabelle 3.2 : Belegung des Speicherbereichs
Adressen hexadezimal
(obere 16 KByte im EPROM)

3.4.2. Das Wechselpuffersystem¹⁾

Die Datenübernahme innerhalb eines Spektrums muß möglichst schnell erfolgen, da die Reaktion während der Messung weiterläuft. Der A/D-Wandler schreibt im Laufe von $3 \mu\text{s}$ ein 12-Bit-Datenwort in einen internen Puffer, der anschließend ausgelesen werden muß. Durch Einführung eines schnellen Wechselspeichers mit einer Breite von 12 Bit, der dann "langsam" von der CPU ausgelesen wird, läßt sich eine schnelle Datenerfassung realisieren. Das Zeitdiagramm in Abb. 3.7 zeigt den Ablauf dieses Vorgangs.

Die Konsequenz aller bisherigen Überlegungen (s. Kap. 3.3.) führte zur Konstruktion eines Wechselpuffers. Dieser besteht aus 2 gleichen Speicherbereichen mit je 1024 Speicherplätzen von 16 Bit Breite. Es werden nur 12 Bit genutzt. Während der Registrierung eines Spektrums liest die CPU das zuvor aufgenommene Spektrum aus dem einen Teil des Wechselpuffers in den Arbeitsspeicher ein. Die zur Zeit aufgenommenen Werte werden unabhängig von der CPU durch ein Hardwaresystem in den einen Teil des Wechselpuffers geschrieben. Nach Beendigung dieses Vorgangs werden die dem A/D-Wandler bzw. der CPU zugeordneten Speicher gegeneinander vertauscht, und der oben beschriebene Vorgang beginnt von neuem. Der Ablauf dieses Vorgangs wird in Abb. 3.8 schematisch dargestellt.

Mit dem Wechselpuffersystem ist die Registriergeschwindigkeit für ein Spektrum nur noch von der Geschwindigkeit des A/D-Wandlers abhängig. Nach der Übernahme eines Spektrums in den einen Teil des Wechselpuffers ist eine Pause erforderlich, bis die CPU ihre Umspeicherung aus dem anderen Teil des Wechselpuffers beendet hat. Somit kann ein einzelnes Spektrum sehr schnell registriert werden. Zwischen den Spektren können Wartezeiten erforderlich sein.

1) Herrn Klaus Kohlschütter danke ich für die Anregung und das Grundkonzept zum Bau des Wechselpuffersystems, sowie für die ständige Diskussionsbereitschaft.

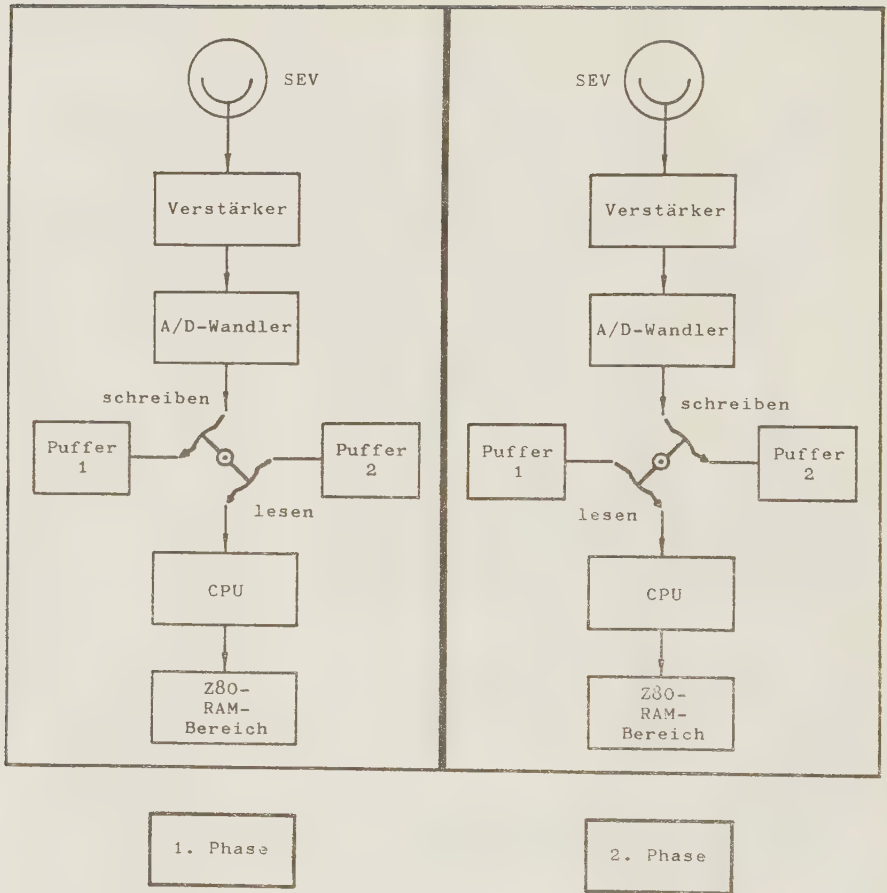


Abb. 3.8 : Datenfluß bei Verwendung des Wechselpuffers

3.4.2.1. Die Funktionsblöcke der Logikplatine

Der Wechselpuffer erfordert eine aufwendige Hardware, die den alternierenden Zugriff von A/D-Wandler und CPU auf den Speicher über Treiberbausteine schaltet. Weiterhin müssen Adressen verwaltet, Signale erzeugt und Meßpunkte gezählt werden (60). Mit Befehlen von der CPU kann der Wechselpuffer wie ein Port angesprochen und beeinflußt werden.

Die wichtigsten Baugruppen dieses Systems werden im folgenden Teil erläutert. In Abb. 3.9 ist der schematische Aufbau des Wechselpuffersystems dargestellt. Abb. 3.10 zeigt den Aufbau als Blockschaltbild. Ein detaillierter Schaltplan befindet sich im Anhang (A2.1.).

Der Zeitgeber

Die Wandlungszeit des A/D-Wandlers beträgt $3\text{ }\mu\text{s}$; damit ist der kürzeste Zeitabstand von Meßpunkt zu Meßpunkt festgelegt. Nach oben gibt es für den Wandler keine Grenzen, da er den zuletzt gewandelten Wert solange speichert, bis er erneut gestartet wird. Die dazu erforderlichen Triggerimpulse werden mit 2 setzbaren Zählern, die vom 4 MHz Rechnertakt versorgt werden, erzeugt. Durch einen Schalter läßt sich der Meßbereich von 2 bis $32\text{ }\mu\text{s}$ ($2\text{ }\mu\text{s}$ -Raster) auf 4 bis $64\text{ }\mu\text{s}$ ($4\text{ }\mu\text{s}$ -Raster) umschalten. Die einzelnen Stufen werden mit einem BCD-Kodierschalter eingestellt.

Der Meßwertzähler

Der vom Zeitgeber erzeugt Impuls wird auf einen Zählerbaustein geführt. Damit der Zähler, der im rückgesetzten Zustand die erste Speicherstelle adressiert, beim ersten Impuls nicht auf die zweite Speicherstelle springt, wird dieser Impuls durch einen Flipflop-Baustein abgefangen.

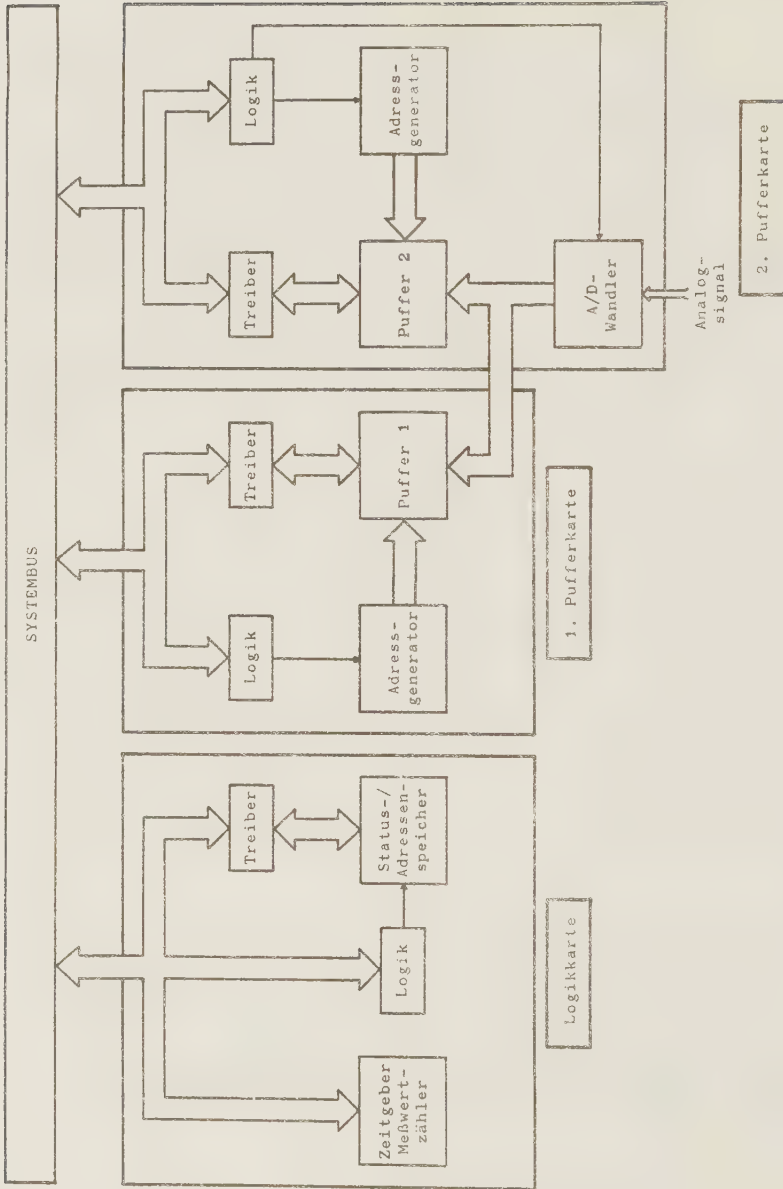


Abb. 3.9 : Schematischer Aufbau des Wechselpuffersystems

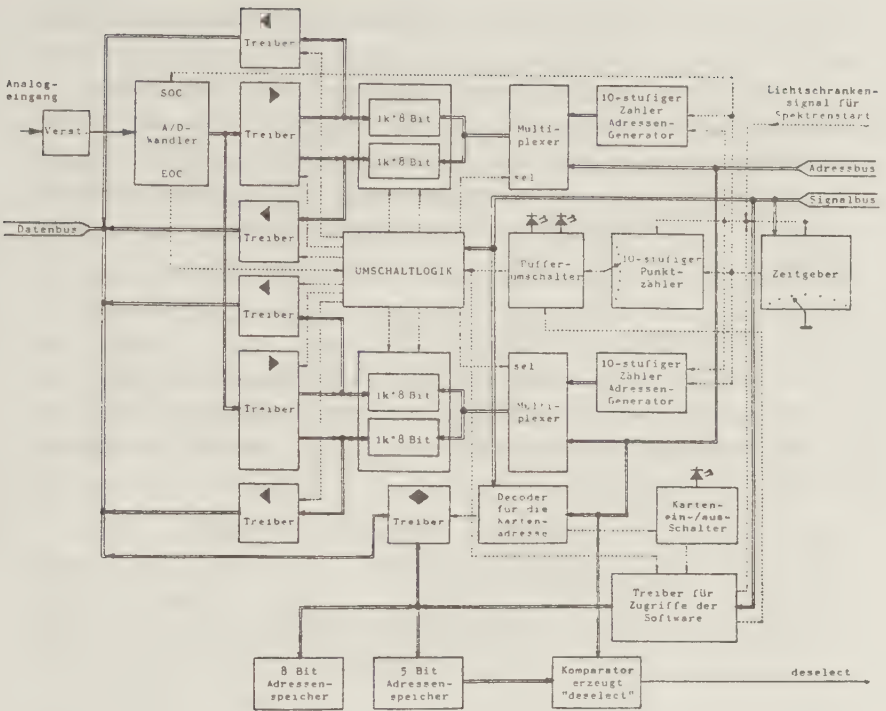


Abb. 3.10 : Blockschaltbild des Datenerfassungssystems
(Logikplatine und Wechseleppuffer)

- SOC - Start des Wandlers
 EOC - "Ende-Signal" des Wandlers
 sel - Umschaltsignal für die Multiplexer
 deselect - Signal zum Ausblenden des parallelen
 RAM-Bereichs
- ◄ und ► - unidirektionale Treiber
 ◆ - bidirektionaler Treiber
 === - Leitungen des Bussystems
 - Signalleitung

Der Zähler besitzt binäre Ausgänge. Über einen Stufen-
schalter läßt sich einer dieser Ausgänge mit einem Flipflop
verbinden, das den Zeitgeber bei erreichter Punktzahl
sperrt. Die Meßpunktzahlen 32, 64, 128, 256, 512 und 1024
sind wählbar. Die Sperrung des Zeitgebers (und somit auch
des Zählers) wird erst durch den Triggerimpuls des nächsten
Spiegels, also beim Start eines neuen Spektrums wieder auf-
gehoben.

Das Ansprechen der Logikplatine

Die Logikplatine wird wie ein Portbaustein über IN- und
OUT-Befehle angesprochen. Über den Datenbus können dann mit
verschiedenen Bitkonfigurationen folgende Befehle ausgeführt
und der Status abgefragt werden:

OUT 7C,00	Karte deaktivieren
OUT 7C,01	Karte aktivieren
OUT 7D,00	Zähler und Zeitgeber zurücksetzen
OUT 7E,xx	Adresse des Wechselpuffers auf xx00 (hexa) festsetzen
OUT 7E,00	Puffer wechseln
IN 7D	Status lesen (Pufferstellung, Karte ein/aus)
IN 7E	Adresse des Wechselpuffers lesen

Nachdem die Logikplatine angesprochen und eingeschaltet
wurde, erhält der Wechselpuffer eine Adresse, unter der er
wie der normale RAM-Bereich direkt ansprechbar ist. Ein
Adreßspeicher sorgt zusammen mit einem Komparator dafür,
daß bei eingeschalteter Logikkarte und Zugriff auf die
gespeicherte Adresse der parallel liegende RAM-Bereich aus-
geblendet wird, um Kollisionen zu vermeiden ("Deselect").
Zusätzlich wird der Zustand des Systems durch Leuchtdioden
angezeigt.

3.4.2.2. Der Wechselpuffer

Der Wechselpuffer besteht aus 2 Platinen mit je einem Puffer (1 KByte * 16 Bit) und den zugehörigen Treibern und Logikelementen. Eine der beiden Platinen ist zusätzlich mit dem A/D-Wandler, einem Operationsverstärker und Treibern für die Wandlerausgänge bestückt (s. Anhang A2.2.).

Das Signal des Photomultipliers gelangt über einen Impedanzwandler, einen Vorverstärker und einen Verstärker auf den Operationsverstärker¹⁾ (61) der Wechselpufferplatine. Der hohe Eingangswiderstand des Operationsverstärkers von 10^{11} Ohm (intern), seine hohe Linearität und die Bandbreite von 10 MHz sorgen für ein nahezu unverfälschtes Signal am A/D-Wandler.

Der in Hybridtechnik aufgebaute Wandler²⁾ (62) arbeitet nach dem Verfahren der sukzessiven Approximation. Mit einem Triggersignal (start of conversion - SOC) wird ein Wandelzyklus gestartet und nach 3 μ s steht ein 12-Bit-Datenwort am Parallelausgang. Gleichzeitig wird ein "Ende"-Signal (end of conversion - EOC) an einen separaten Ausgang gelegt. Die zur Approximation erforderliche hochkonstante Referenzspannung wird im Wandler selbst erzeugt. Die Stromversorgung für den Operationsverstärker und den A/D-Wandler wurde separat aufgebaut, um diese beiden Präzisionsbausteine nicht den Störungen auszusetzen, die durch den Mikrorechner breitbandig in dessen Stromversorgung hervorgerufen werden.

Direkt hinter dem parallelen Wandlerausgang befinden sich 2 unidirektionale 8-Bit-Treiberpaare, die alternierend aktiviert werden, um Daten in die Speicher zu schreiben. Ein zweites unidirektionales Treiberpaar pro Speicher dient zum

1) Typ 3550, Fa. Burr-Brown, Tucson, USA

2) Typ ADC 827MC, Fa. Datel-Intersil, Mansfield, USA

Lesen der Speicherbausteine von der CPU. Da in diesem Fall nur 8 Bit gleichzeitig verarbeitet werden können, dürfen die beiden Treiber nicht gleichzeitig öffnen. Die Auswahl des jeweils zuständigen Treibers geschieht über die Adreßleitung AO, wodurch sichergestellt ist, daß alle niederwertigen Bytes auf eine gerade, alle höherwertigen Bytes auf die folgende ungerade Adresse geschrieben werden.

Die Adressen werden über Multiplexer zwischen einem Zähler, der parallel zum Meßwertzähler auf der Logikplatine läuft, und dem Adreßbus der CPU umgeschaltet.

Es gibt also 2 Betriebsarten für den Wechselpuffer, wobei sich niemals beide Pufferteile im gleichen Zustand befinden:

- a) A/D-Wandler-Zugriff : 12 Bit werden gleichzeitig in die RAM-Bausteine geschrieben, die Adressen erzeugt ein Meßwertzähler
- b) CPU-Zugriff : Die CPU liest in 2 Zugriffen je 8 Bit aus, die Adressierung erfolgt über den Adreßbus.

Ein ausführliches Schaltbild des Wechselpuffers befindet sich im Anhang (A2.2.).

3.4.2.3. Die Funktionsblöcke der weiteren Hardware

Neben der bisher beschriebenen Hardware gibt es noch einige weitere Schaltungen innerhalb und außerhalb des Mikrorechnersystems (s. Anhang A2.3.), die im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Die Sperrung des Lichtschrankenimpulses (s. A2.3a.)

Bei schneller Spektrenfolge kann das System nicht mehr jedes Einzelspektrum aufzeichnen, da die CPU beim Umspeichern der Daten die zeitbegrenzende Einheit ist. Der Lichtschrankenimpuls wird nach erfolgter Registrierung eines Spektrums solange gesperrt, bis die CPU den Datentransfer beendet hat. Dadurch wird das automatische Umschalten des Wechselluffers verhindert. Die Kontrolle wird für diese Zeit vollständig vom Programm übernommen, nach beendeter Datenübertragung in den RAM-Bereich folgt ein Befehl an die zugehörige Peripherie, der die Logik wieder öffnet. Folgende Befehle regeln den Ablauf:

OUT 7F,06	; Lichtschrankenimpuls sperren
OUT 7F,02	; Lichtschrankenimpuls freigeben

Somit ist während eines Spektrums eine schnelle Registrierung möglich, die Zyklusfrequenz wird durch die CPU-Geschwindigkeit bestimmt.

Der Triggerverstärker (s. A2.3b.)

Das Lichtschrankensignal für den Spiegelanfang ist nicht belastbar und nicht TTL-kompatibel. Es wird deshalb über einen Kondensator mit kleiner Kapazität ausgekoppelt und von einem CMOS-Schmitt-Trigger (geringer Steuerstrom) in eine Rechteckform gebracht. Ein nachgeschalteter Inverter sorgt für den Pegel, der zum Starten des nachfolgenden Monoflops erforderlich ist. Das Monoflop erzeugt eine konstante Triggerzeit bei allen Spiegelgeschwindigkeiten. Zwei nachgeschaltete Transistoren sorgen für einen TTL-Pegel mit der richtigen Lage.

Der Zähler (s. A2.3b.)

Das vom Triggerverstärker aufbereitete Signal (5V, 80 μ s) wird u.a. auf den Eingang eines 5-Bit-Zählers geführt. Der Reset-Eingang dieses Zählers ist mit dem invertierten Signal der Lichtschranke des 1. Spiegels verbunden. Nach jeder Trommelumdrehung wird somit der Zähler gelöscht. Der Zähler gibt stets die aktuelle Spiegelnummer an und ist mit Port A verbunden, über den dieser Wert eingelesen werden kann.

Die "Actuate"-Schaltung (s. A.2.3c.)

Ein Bit des Port B wird als Ausgang geschaltet, um damit die Stopped-Flow-Apparatur zu starten. Der vom Port kommende Impuls wird auf ein Monoflop geführt, um unabhängig vom Programm einen Impuls von ca. 200 ms auf ein Relais zu geben. Ein Treiberbaustein sorgt für die Ansteuerung des Relais.

Die "Beeper"-Schaltung (s. A.2.3d.)

Da eine Übersteuerung des A/D-Wandlers erst bei der Auswertung der Daten erkennbar ist, wurde ein akustisches Warnsignal vorgesehen, das eine Bereichsüberschreitung anzeigt. Da das System ständig in Betrieb ist, werden bereits vor Meßbeginn (=Programmstart) Daten erfaßt und auf eine Bereichsüberschreitung kontrolliert. Deshalb kann eine Übersteuerung des Wandlers schon vor einer Messung erkannt und manuell korrigiert werden (SEV-Spannung).

Dazu wurden die oberen 8 Bit des A/D-Wandlers mit einem Nand-Gatter verknüpft und auf ein Monoflop geführt. Sind alle 8 Bit gesetzt (Wert 4080 erreicht, 0.4% unter Vollausschlag) und einige weitere Bedingungen erfüllt, so wird das Warnsignal für 500 ms aktiviert.

4. Datenerfassung und -bearbeitung

Die Erfassung und die Bearbeitung der Daten werden auf getrennten Rechnern durchgeführt. Der Mikrorechner dient zur Steuerung, Datenerfassung und Datenübertragung. Alle Auswertungen, sowie das Abspeichern, Ausdrucken und Plotten von Dateien werden mit einem PDP-Rechner (s. Kap. 3. und Kap. 4.4.) vorgenommen. Eine Auswertung oder Bearbeitung mit dem Mikrorechner ist aus zeitlichen Gründen (s. Kap. 4.1.) nicht möglich.

Der Weg der Meßdaten wird in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Die Teilschritte:

- Kalibrierung
- Messung der Referenzdaten
- Messung der Spektren (Reaktionsverlauf)
- Übertragung der Daten zum PDP-Rechner
- Bearbeitung der Dateien und Auswertung

und die zugehörigen Programme werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.1. Steuerung und Datenerfassung

Der Mikrorechner übernimmt die Datenerfassung und Funktionen zur Steuerung des Systems. Da die Datenerfassung aus Zeitgründen absoluten Vorrang haben muß, sind die weiteren Aufgaben des Mikrorechners so weit wie möglich reduziert worden. Der A/D-Wandler und das Wechselpuffersystem (s. Kap. 3.4.2.) arbeiten hardwaregesteuert autark und kontinuierlich, auch wenn keine Messung läuft. Das Meßprogramm besteht aus einem Rahmenprogramm zur Steuerung und Synchronisation mit der Hardware und einer Kernroutine zum Datentransfer in den Rechnerspeicher. Das Programm zur Messung ist der Hardware soweit wie möglich untergeordnet.

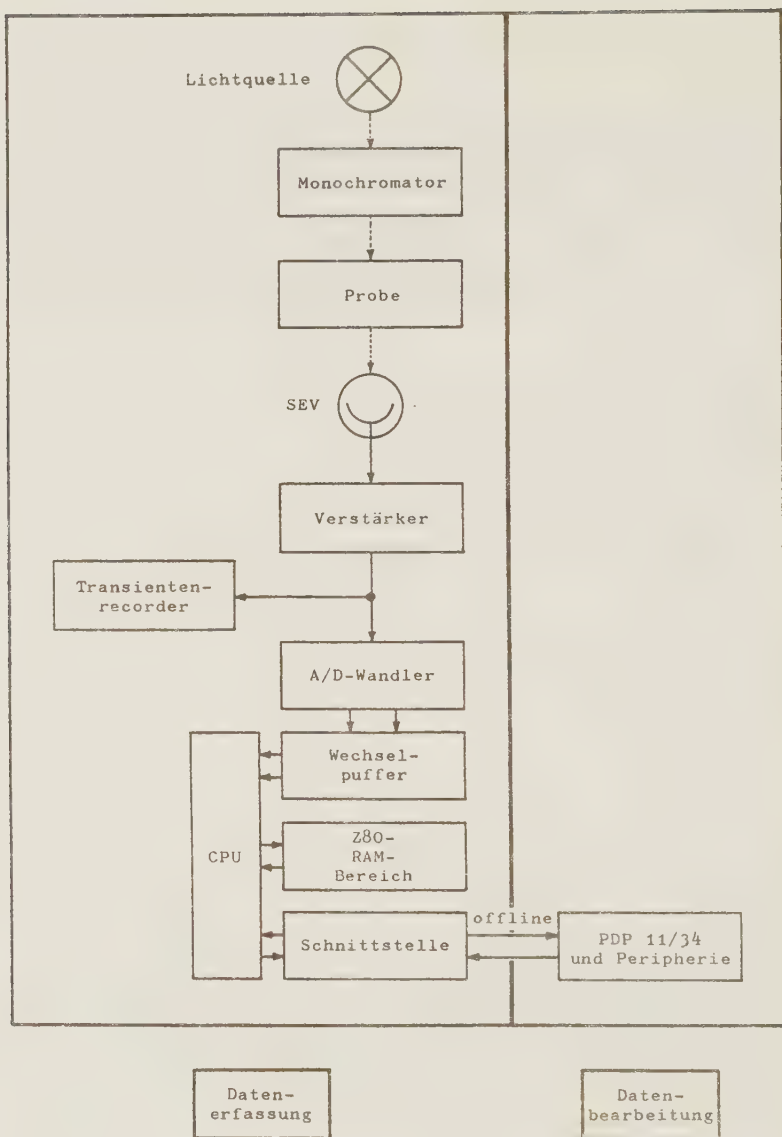


Abb. 4.1 : Schematische Darstellung des Meßsignal- und Datenflusses
(Die Steuerleitungen wurden nicht eingezeichnet)

Folgende Funktionen werden vom Rechner gesteuert:

- Setzen von Adressen und Zählern, Indizieren der Ports
- Abfrage der Meßparameter (Spektren- und Punktzahl) über das Terminal
- Start der Stopped-Flow-Apparatur
- Abfrage des Triggerkontakts der Stopped-Flow-Apparatur
- Abfrage der Lichtschranke, die den Spektrenstart signalisiert
- Einlesen des Wechselfufferinhalts in den RAM-Bereich des Rechners, Dekrementieren des Spektrenzählers und Wiederholen dieses und des vorherigen Schritts
- Ausgeben der Startspiegelnummer und Beenden des Programms.

Das Initialisieren des Systems, das Starten der Apparatur und das Ausgeben der Nummer des Startspiegels (s. Kap. 3.1.) finden außerhalb der zeitkritischen Meßphase statt.

Die zum ersten registrierten Spektrum gehörende Spiegelnummer wird für die Zuordnung von Meßspektren und Referenzspektren benötigt. Eine Softwarelösung für die Ermittlung dieser Nummer war aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Es wäre erforderlich, die Impulse beider Lichtschranken einzulesen und den Zähler zu erhöhen oder zurückzusetzen, da auf den 24. Spiegel wieder der erste folgt. Da kein Impuls verpaßt werden darf, muß der Impuls in jeder Programmpassage in kurzen Abständen abgefragt und ausgewertet werden. Dieses kostet relativ viel Zeit innerhalb des Programmablaufs.

Deshalb wurde ein Hardware-Spiegelzähler aufgebaut (s. Kap. 3.4.2.3.). Er hält immer die aktuelle Spiegelnummer bereit. Der Rechner liest die Zahl bei Bedarf in einer zeitunkritischen Phase über einen Parallelport ein.

Bei der Übernahme der Spektren aus dem Wechselpuffer in den RAM-Bereich tritt folgendes Problem auf: Durch den autonomen Betrieb des Wechselpuffers gelangt nach Meßbeginn zwar das erste zu registrierende Spektrum in den einen Teil des Speichers, aber das zur gleichen Zeit von der CPU aus der anderen Speicherhälfte ausgelesene Spektrum gehört nicht zur gewünschten Spektrenfolge. Dieses "alte" Spektrum könnte dadurch vermieden werden, daß beim ersten Programmlauf ein Flag gesetzt wird, das bei allen weiteren Durchläufen abgefragt wird. Diese Abfrage verlängert aber die Programmausführung, so daß folgender Weg gewählt wurde:

Die Startadresse des Spektrenendspeichers im Mikroprozessor wird um die Anzahl der Datenpunkte eines Spektrums reduziert, so daß das erste vom Wechselpuffer eingelesene Spektrum unter die Adresse geschrieben wird, ab der später die Übertragung zum PDP-Rechner erfolgt (s. Tabelle 3.2). Die Anzahl der zu registrierenden Spektren wird um 1 erhöht, um auch das letzte Spektrum aus dem Wechselpuffer in den Rechner übertragen zu können.

4.2. Ablauf einer Messung

Zu einer Messung oder Meßreihe gehören folgende Schritte, die hier beschrieben werden sollen:

- Kalibrierung
- Messung der Referenzspektren (Intensitäten)
- Messung der Spektren (Intensitäten des Reaktionsverlaufs)

Ein Flußdiagramm des Meßvorgangs ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

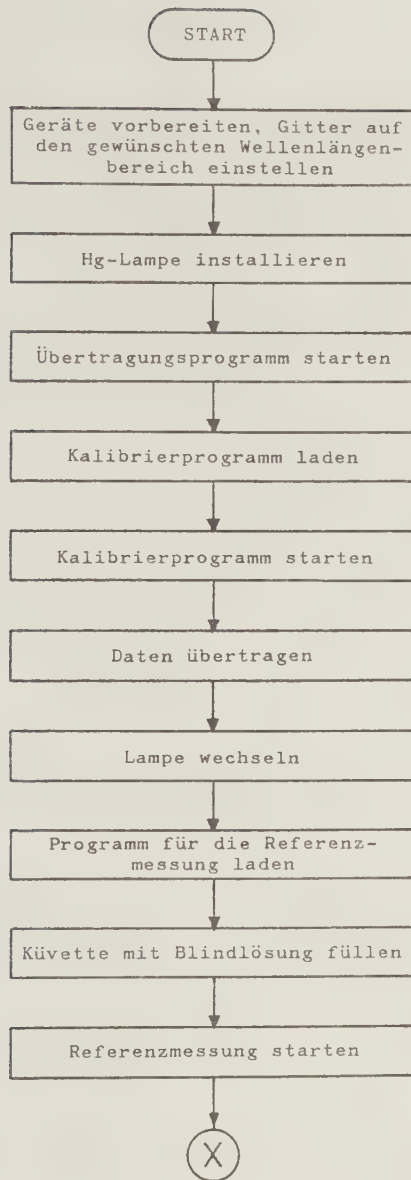


Abb. 4.2 : Ablauf eines Meßvorgangs mit der Stopped-Flow-Apparatur (1. Teil)

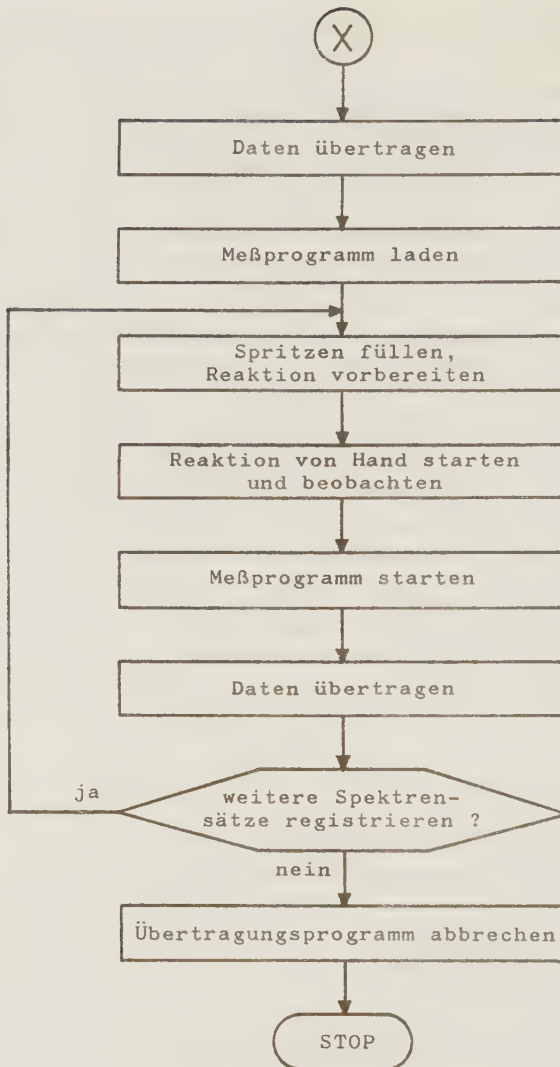


Abb. 4.2 : Ablauf eines Meßvorgangs mit der Stopped-Flow-Apparatur

- Kalibrierung
- Referenzmessung
- Messung einer Reaktion

4.2.1. Kalibrierung und Messung

Kalibrierung

Nach der Aufheizphase aller Geräte wird zuerst die Wellenlängenkalibrierung durchgeführt. Dazu wird das Gitter auf den gewünschten Wellenlängenbereich eingestellt (s. Kap. 3.1. und Kap. 5.2.) und eine Gleichstrom-Quecksilberlampe (ST41, s. Kap. 3.1.) installiert und justiert.

Anschließend erfolgt die Registrierung von bis zu 18 Spektren (Rechnerkapazität !) mit je 1024 Punkten bei einer Spaltbreite von 0.5 mm (entsprechend einer spektralen Spaltbreite von 2.4 nm - s. Kap. 5.1.). Durch diese Parameter wird eine für die Kalibrierung ausreichende Auflösung erzielt. Die Daten werden zum PDP-Rechner übertragen (s. Kap. 4.3.) und dort mit dem Programm MEKAL (s. Kap. 4.4.1.) ausgewertet. Die Startwellenlänge eines jeden unter diesen Bedingungen registrierten Spektrums und das ermittelte Wellenlängeninkrement werden abgespeichert.

Messung der Referenzdaten (I_0)

Mit einer Blindlösung werden Referenzspektren (I_0) mit dem Maschinenprogramm REFNEU registriert. Diese Intensitätsverläufe sind von den spektralen Daten der Lichtquelle, des Photomultipliers und des Monochromators überlagert. Da der Lichtleitwert des Monochromators und seine spektrale Abhängigkeit bei jedem der 24 Spiegel etwas anders ist, werden Referenzspektren für alle 24 Spiegel benötigt.

Eine vom Hersteller vorgesehene Vorrichtung zur Intensitätskorrektur ermöglicht zwar eine einstellbare Signalanpassung für jeden Einzelspiegel, da bei dieser Korrektur aber der spektrale Verlauf nicht berücksichtigt wird und der Abgleich ohnehin unhandlich ist, wurde die beschriebene Softwarelösung angewandt.

Die Referenzdaten werden zum PDP-Rechner übertragen und dort abgespeichert.

Messung der Spektren eines Reaktionsverlaufs (I)

Zuerst wird die Apparatur thermostatisiert, die Reaktionslösungen werden eingefüllt und das für das spezielle Meßproblem erstellte Maschinenprogramm wird vom PDP-Rechner eingelesen.

Es ist besonders darauf zu achten, daß beim Füllen der Treibspritzen aus den Vorratspritzen keine Luftblasen in die Apparatur gelangen. Sobald die Blasen die Küvette erreichen, führen sie zu einer Verfälschung der Meßwerte.

Deshalb wird die Stopped-Flow-Apparatur vor der Messung mehrfach von Hand gestartet und der Reaktionsverlauf auf dem Transientenrecorder (s. Abb. 3.2) beobachtet. Erst wenn ein reproduzierbares Spektrum auf dem Transientenrecorder zu erkennen ist, wird das Maschinenprogramm gestartet. Der Mikrorechner löst über seinen Parallelport und die nachfolgende Schaltung (s. Anhang A2.3d.) die Stopped-Flow-Apparatur aus. Dann fragt der Mikrorechner den Triggerkontakt (s. Abb. 3.5), der das Ende der Vermischung in der Küvette anzeigt, ab. Sobald der Fluß gestoppt ist, liest der Rechner im Abstand von $6.5 \mu\text{s}$ (3 Befehle) das Lichtschranke-signal für den Spektrenstart ein. Sobald der Beginn eines neuen Spektrums erkannt wird, wird der Zugriff auf den Wechselpuffer umgeschaltet und die Umspeicherung der Daten kann beginnen.

Bis zur Messung kann im ungünstigsten Fall 1 Zykluszeit (1.25 ms, 6.25 ms, ... s. Tab. 3.2) vergehen. Die gemessenen Spektren werden anschließend auf den PDP-Rechner übertragen und zusammen mit den Referenzspektren und den Kalibrierdaten weiterverarbeitet (s. Kap. 4.4.2.).

4.2.2. Programme zur Datenerfassung

Zur Datenerfassung steht eine Reihe von Maschinenprogrammen zur Verfügung. Jedes Programm ist für eine bestimmte Aufgabe optimiert worden. In zeitkritischen Programmpassagen wurde auf die Verwendung von Unterprogrammen verzichtet, um die Ausführungszeit nicht unnötig zu verlängern. Das Erstellen eines universellen Programms für alle Aufgaben war nicht möglich, da es zu zeitintensiv geworden wäre.

Die folgende Aufstellung gibt einen Überblick über die wichtigsten Maschinenprogramme:

Programm: MESS

Betrieb ohne Stopped-Flow-Apparatur, Start bei Spiegel 1, kontinuierlicher Betrieb.

Programm: STFL1M

Messung mit der Stopped-Flow-Apparatur für die Registrierzeit 1 ms, ab dem 1. verfügbaren Spiegel, jedes 3. Spektrum wird erfaßt (Meßfrequenz 267 Hz).

Programm: STFL1

Messung mit der Stopped-Flow-Apparatur für die Meßfrequenzen 160 und 80 Hz (Registrierzeiten 5 und 10 ms), ab dem 1. verfügbaren Spiegel wird kontinuierlich registriert.

Programm: STFL2

wie STFL1, es wird nur jedes 2. Spektrum erfaßt.

Programm: STFL24

wie STFL1, es wird nur jedes 24. Spektrum erfaßt, d.h. zur Registrierung dient immer derselbe Spiegel.

Programm: STFL2X

wie STFL2, jedoch mit verzögertem Start der Registrierung, nach dem Stop des Reaktionsgemischs wird eine im 1 ms-Raster vorwählbare Zeit bis zu 65.5 s abgewartet; es können Reaktionen erfaßt werden, deren "interessanter Teil" erst nach einer bestimmten Zeit auftritt.

Programm: STFLA1

ermöglicht Messungen schon vor dem "Stopped-Flow"; sobald das Programm gestartet wird, erfaßt es das nächste verfügbare Triggersignal der Spiegellichtschranke und wartet dann eine vorwählbare Zeit ab, startet die Stopped-Flow-Apparatur und beginnt beim nächsten Lichtschrankensignal mit der Registrierung der Spektren; die Pausenzeit wird so gewählt, daß der Start der Apparatur kurz vor dem Lichtschrankensignal erfolgt.

Programm: STFLMIN

dient zur Aufzeichnung sehr langsamer Vorgänge mit der Stopped-Flow-Apparatur; die Zeit zwischen 2 Meßzyklen ist im Minutenabstand wählbar; es wird immer mit demselben Spiegel gearbeitet.

Programm: REFNEU

nimmt den Referenzspektrensatz über alle 24 Spiegel auf.

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der beschriebenen Programme:

Programm- name	Stopped- Flow- Betrieb	mögliche Registrier- zeiten [ms]	mögliche Meßfre- quenzen [Hz]	registrierte Spektren
MESS	nein	5,10,50	160,80,16	jedes
STFL1M	ja	1	267	jedes 3.
STFL1	ja	5,10,50	160,80,16	jedes
STFL2	ja	5,10,50	80,40,8	jedes 2.
STFL24	ja	5,10,50	160,80,16	jedes 24.
STFL2X	ja	5,10,50	80,40,8	jedes 2.
STFLA1	ja	5,10,50	160,80,16	jedes
STFLMIN	ja	1,5,10,50	*)	*)
REFNEU	nein	5,10,50	160,80,16	jedes

Tabelle 4.1 : Tabellarischer Überblick über die wichtigsten Programme zur Datenerfassung

*) Zeit zwischen 2 Meßzyklen im Minutenab-
stand wählbar

Es existieren noch weitere Programme für andere Regi-
strierzyklen und spezielle Probleme.

Das Flußdiagramm des Programms STFL1 (s. Abb. 4.3) soll
stellvertretend für alle Programme den Ablauf einer Messung
verdeutlichen.

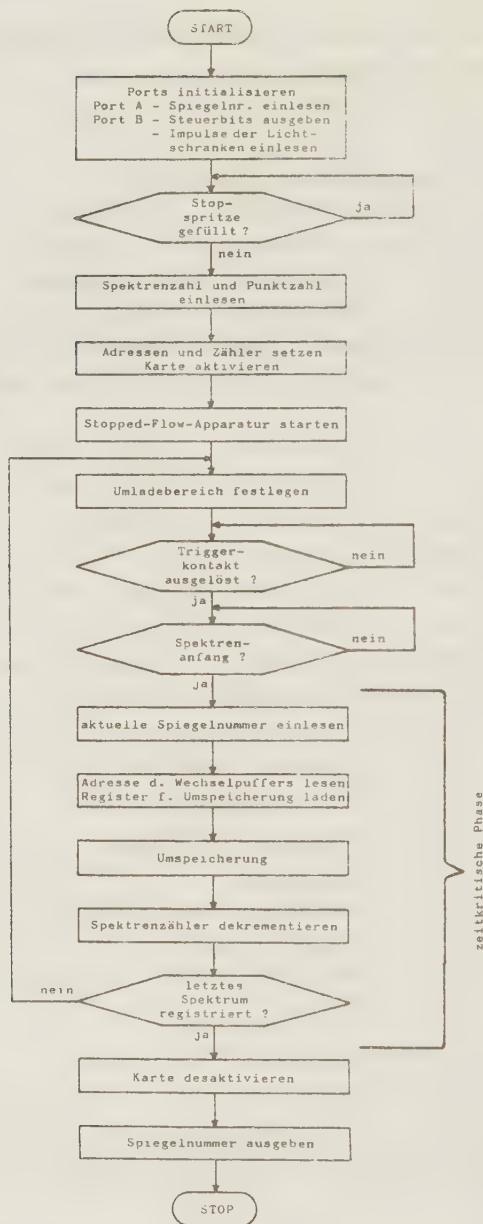


Abb. 4.3 : Flußdiagramm des Programms STFL1
Nach diesem Schema laufen fast alle Programme, die für die Stopped-Flow-Apparatur erstellt wurden, ab.

4.3. Die Datenübertragung vom Mikrorechner zum PDP-Rechner

Der Mikrorechner besitzt kein externes Speichermedium. Alle Programme, die nicht im EPROM-Bereich fest abgespeichert sind (s. Tabelle 3.2), müssen vom PDP-Rechner geladen werden. Die Maschinenprogramme werden auf dem PDP-Rechner erstellt, assembliert und zum Mikrorechner übertragen. Die registrierten Spektren werden nach beendeter Datenerfassung auf den PDP-Rechner übertragen, dort gespeichert und ausgewertet.

Die Datenübertragung erfolgt über eine serielle Schnittstelle mit 4800 Baud, das entspricht einer Datenrate von etwa 480 Byte pro Sekunde. Programme werden im Intel-Hex-Format an den Mikrorechner gesendet, die Übertragung von Meßwerten erfolgt in Blöcken von 128 Byte Länge. Zwischen den Datenblöcken wird eine Checksumme gesendet und vom PDP-Rechner mit einer intern gebildeten Checksumme verglichen. Trat kein Übertragungsfehler auf, so wird an den Mikrorechner eine Aufforderung zum Senden des nächsten Blocks gegeben. Bei einer fehlerhaften Übertragung muß der gesamte Vorgang erneut gestartet werden.

Die Fehlerrate bei der Datenübertragung ist sehr gering. In weniger als 1% aller Fälle tritt ein Checksummenfehler auf. Die hohe Zuverlässigkeit wurde durch die relativ geringe Baudrate und durch eine hohe Priorität des Übertragungsprogramms auf dem PDP-Rechner bewirkt. Das Programm hat vor fast allen anderen Programmen Vorrang, um eine schnelle und sichere Funktion zu gewährleisten.

Der für die Spektren reservierte Speicherbereich im Mikrorechner ist 38 KByte lang und enthält, wenn er vollständig genutzt wird, eine der in Tabelle 4.2 dargestellten Kombinationen von Meßpunkten und Spektren:

Zahl der Meßpunkte	Zahl der Spektren
64	304
128	152
256	76
512	38
1024	19

Tabelle 4.2 : Spektren-Speicherkapazität des Mikrorechners
in Abhängigkeit von der Meßpunktzahl
(38 KByte-Speicher, 16-Bit-Daten)

Die Übertragung dieser 38 KByte auf den PDP-Rechner dauert ca. 100 s, dabei entfallen 81 s auf den reinen Datentransfer ($38 * 1024 * 10 \text{ Bit} = 389120 \text{ Bit}$, das sind bei 4800 Baud 81 s). Die restliche Zeit wird zum Austausch der Checksumme und zur Übertragung des Dateinamens vom Mikrorechner auf den PDP-Rechner benötigt.

Das Übertragungsprogramm auf dem PDP-Rechner ist eine geänderte Version des in (63) beschriebenen Programms. Das Übertragungsprogramm auf dem Mikrorechner wurde auf der Basis des in (64) erläuterten Maschinenprogramms vom 8080-Prozessor auf den Z80-Rechner umgeschrieben.

4.4. Die wichtigsten verwendeten Fortranprogramme

Die gesamte Weiterverarbeitung der gemessenen Spektren findet auf dem PDP-Rechner statt. Dazu steht eine Reihe von Fortran-Programmen zur Verfügung.

Die wichtigsten Programme dienen zur Kalibrierung des Spektrometers und zur Berechnung der Extinktion aus den Rohdaten und den Referenzspektren. Weitere Programme ermöglichen das Plotten der Spektrensätze, die Auswertung einer Reaktion 1. Ordnung, eine Interpolation und mathematische Operationen.

In den folgenden Kapiteln werden einige Programme beschrieben. Einen Überblick über den Ablauf einer Auswertung auf dem PDP-Rechner gibt Abb. 4.4.

4.4.1. Das Kalibrierprogramm MEKAL

Dieses Programm dient zur Kalibrierung der Wellenlängenskala bei den registrierten Spektren. Für diesen Vorgang wird ein Satz Spektren bei kleiner Spaltbreite (0.5 mm, spektrale Spaltbreite 2.4 nm, s. Kap. 5.1.) und hoher Punktdichte (1024) von einer Gleichstrom-Quecksilberlampe (Linienpektrum) aufgezeichnet (s. Kap. 4.2.1.).

Die Suche der Linien

Das Programm ermittelt aus den vorliegenden Daten des ersten Spektrums einen Schwellwert, ab dem eine Linie erkannt wird. Dann wird der Datensatz Punkt für Punkt mit dem Schwellwert verglichen. Liegt ein Wert über dem Schwellwert, so wird er gespeichert, und der folgende Wert wird mit dem gespeicherten verglichen. Ist er größer, so wird er statt dessen in den Speicher geschrieben und das Verfahren in gleicher Weise fortgeführt, bis ein kleinerer Wert auftaucht. Der zuletzt gespeicherte Wert ist das Maximum.

Ist das Maximum einer Linie erkannt worden, wird der Verlauf des Signals noch über 10 weitere Punkte getestet, um Spikes und Rauschen auszuschalten. Der so ermittelte Wert

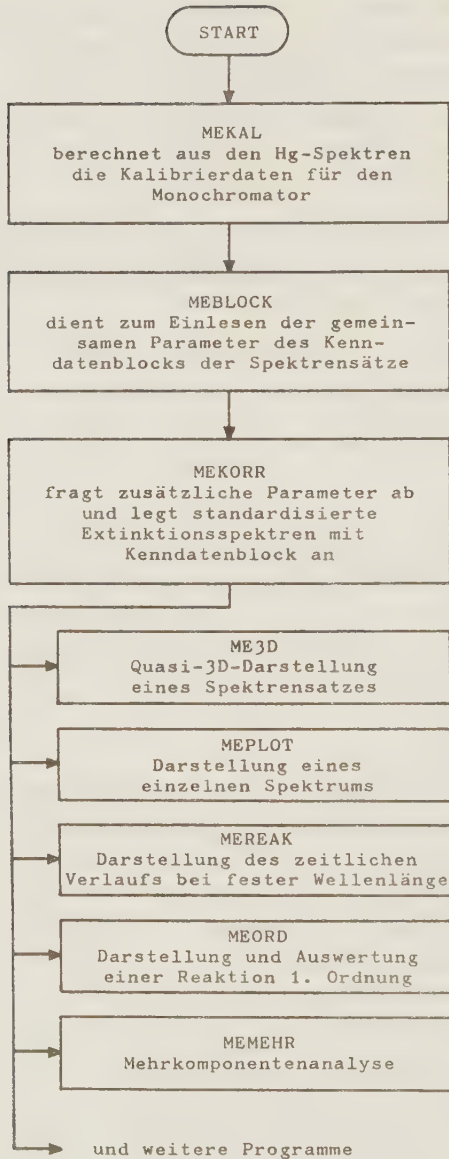


Abb. 4.4 : Bearbeitung der Spektren mit Fortran-Programmen

wird endgültig als Maximum einer Linie gespeichert. Es muß anschließend ein Schwellwert unterschritten werden, bis eine neue Linie erkannt werden kann. Da das Quecksilberspektrum schmalbandig und rauscharm ist, gibt es bei der Erkennung der Linien keine Probleme. Es war nicht erforderlich, vor der Suche ein Moving-Average-Filter einzusetzen.

Die Zuordnung der Linien

Die Startwellenlänge, also die Wellenlänge des ersten Datenpunkts im Spektrum, wird aus der folgenden Beziehung bestimmt (s. Kap. 5.2):

$$\lambda_s = (\text{Gitterstellung in Grad}) * 128 \text{ nm} \quad (4.1)$$

Die Vorlaufphase ist der Bereich, in dem die Registrierung schon läuft, aber noch kein Licht auf den Detektor fällt, da sich die Spiegelkanten durch die Mittenfokalebene bewegen. Es handelt sich um eine Dunkelphase, in der das Signal nur aus Dunkelstrom und Verstärkeroffset besteht. Erst 42 nm nach dem Triggersignal des Spektrenstarts ist die Dunkelphase beendet. Die Wellenlänge, bei der die Vorlaufphase beendet ist, ergibt sich somit zu:

$$\lambda_m = \lambda_s + 42 \text{ nm} \quad (4.2)$$

Da ein Spiegel einen Meßbereich von 242 nm (beim vorgegebenen Gitter) überstreicht, ergibt sich für die Endwellenlänge:

$$\lambda_e = \lambda_s + 242 \text{ nm} \quad (4.3)$$

Der nutzbare Meßbereich beträgt somit 200 nm.

Das Programm fragt die Gitterstellung ab und berechnet daraus die ungefähre Lage der in diesem Spektralbereich auftretenden ersten Quecksilberlinie. Dann werden die weiteren Linien den Signalen zugeordnet. Dabei werden nur geringe

Abweichungen toleriert, größere Differenzen führen zu einer neuen Berechnung, wobei Gitterstellungen im Bereich von ± 0.3 Grad ausgetestet werden. Werden auch dabei keine Erfolge erzielt, so gibt es noch verschiedene Möglichkeiten manuell einzugreifen (z.B. durch Zuordnung der 1. Linie).

Die Zuordnung der im ersten Programmteil ermittelten Maxima zu den wahren Linienlagen des Hg-Spektrums (Tabellenwerte) erfolgt über eine lineare Regression, da es sich um einen Gittermonochromator handelt, der eine lineare Dispersion besitzt (maximale Abweichung von der Linearität: 0.1% (25)).

Wenn die Regression beendet ist, werden die weiteren Spektren einzeln in einem verkürzten Verfahren auch einer linearen Regression unterzogen. Die Spektren stammen zwar von unterschiedlichen Spiegeln, die Abweichungen der Regressionsdaten voneinander sind jedoch so gering, daß sie eine spiegelabhängige Speicherung der Daten und den damit verbundene Aufwand nicht rechtfertigen. Aus allen Ergebnissen (Startwellenlänge, Wellenlängeninkrement) wird deshalb ein Mittelwert berechnet. Diese Kalibrierdaten werden dann in einer Datei mit dem Namen "KALDAT.HGB" abgelegt.

Ein Flußdiagramm, das den groben Ablauf dieses Programms zeigt, befindet sich im Anhang (A3.1.).

4.4.2. Das Standardisierungsprogramm MEKORR

Dieses Programm bringt die gemessenen Daten in eine Standardform und legt einen Kenndatenblock an.

Zuerst werden die Daten für den Kenndatenblock (s. Anhang A4.) von der Konsole oder wahlweise aus einer Datei eingelesen. Daraufhin berechnet das Programm aus diesen Werten und den Kalibrierdaten (s. MEKAL) die Vorlaufpunktzahl, also

die Anzahl der Punkte, die während der Dunkelphase gemessen wurden (s. Kap. 4.4.1.). Diese Punkte werden über einen Teilbereich gemittelt, um den Dunkelstrom des Verstärkers zu erhalten, und von allen anderen Meßwerten subtrahiert.

Aus der Startspiegelnummer und der Spektrendichte wird die Blocknummer des zusätzlich einzulesenden Referenzspektrums ermittelt. Spektrenweise werden die Daten eingelesen, der Mittelwert der Vorlaufphase berechnet und subtrahiert, das Referenzspektrum in gleicher Weise behandelt und die Division I/I_0 durchgeführt. Daraufhin werden die Extinktionen berechnet und Werte, die größer als 3 sind, auf 3.0 gesetzt. Die Extinktion ergibt sich somit aus:

$$E(\lambda) = - \lg \left(\frac{(I(\lambda) - g)}{(I_0(\lambda) - g_0) + k} \right) \quad (4.4)$$

- $E(\lambda)$ - Extinktion
 $I(\lambda)$ - Intensität des gemessenen Spektrums bei λ
 $I_0(\lambda)$ - Intensität des Referenzspektrums bei λ
 g - Mittelwert des Dunkelsignals
(gemessenes Spektrum)
 g_0 - Mittelwert des Dunkelsignals
(Referenzspektrum)
 k - Hilfsgröße (10^{-10}), die verhindert, daß der Nenner der Gleichung zu Null wird, wenn das Signal gleich dem Offset ist.
Die Division wird als Gleitkommaoperation durchgeführt.

Diese Daten werden nach Multiplizieren mit 10000 in Integer gewandelt, um platzsparende Dateien anlegen zu können und zusammen mit dem Kenndatenblock abgespeichert. In den Kenndatenblock werden noch weitere Informationen, wie das Minimum, das Maximum und das Datum übernommen (s. Anhang A.4.). Ein Beispiel für den Inhalt eines Kenndatenblocks gibt Tabelle 4.3:

Dateiname	:	RH191.RED
Spektrennummer	:	1
	#	Extinktion #
Zahl der Meßpunkte	:	256
Anzahl der Spektren	:	76
Spektrenzyklus	:	1
Registrierzeit	:	5
Punktabstand	:	20
Datentyp	:	Real
Minimum	:	0
Maximum	:	30000
Ordinatenfaktor	:	1
Startspiegel	:	11
Vorlaufzeit	:	0
Registrierdatum	:	05.01.87
Startwellenlänge	:	298.660
Endwellenlänge	:	542.299
Wellenlängeninkrement	:	0.951715
Zahl der Akkumulationen	:	1
Spaltbreite	:	1.0
Ausgangskonzentration	:	0.0002
Text 1	:	Rhodanid-Reaktion
Text 2	:	bei 19°C

Tabelle 4.3 : Inhalt des Kenndatenblocks einer Datei
(mit dem Programm MEKENN ausgegeben)

Der neue Dateiname ist mit dem alten identisch, der Dateityp wird von *.DAT auf *.RED geändert.

Ein Beispiel der Signale I , I_0 , und E ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Im Anhang (A3.2.) befindet sich ein Flußdiagramm dieses Programms.



Abb. 4.5 : Gemessene Intensitäten und resultierender Extinktionsverlauf des Kobalt-Monorhodanato-Komplexes

- a - Referenzsignal (I_0)
- b - registrierter Intensitätsverlauf (I)
- c - resultierende Extinktion

4.4.3. Programm zur Auswertung von Reaktionen 1. Ordnung

Das Programm MEORD dient zur Auswertung von Reaktionen, die nach 1. Ordnung ablaufen. Das Programm linearisiert den Reaktionsverlauf, paßt eine Gerade an und ermittelt die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Steigung.

Zuerst wird der zeitliche Extinktionsverlauf bei einer vorwählbaren Wellenlänge eingelesen. Aus diesen Werten wird die zugehörige Konzentration c_t ermittelt. Der Abstand der Konzentration c_t der absorbierenden Komponente von der Endkonzentration c_{∞} im Gleichgewicht wird logarithmiert und gegen die Zeit aufgetragen. Die entstehende Gerade besitzt die Form:

$$y = a + bx$$

$$\ln(c_t - c_{\infty}) = \ln(c_0) - kt \quad (4.5)$$

Danach werden die Daten mit einem gewichteten Moving-Average-Filter über 3 Punkte geglättet:

$$x_n^* = (x_{n-1} + 3 \cdot x_n + x_{n+1})/5 \quad (4.6)$$

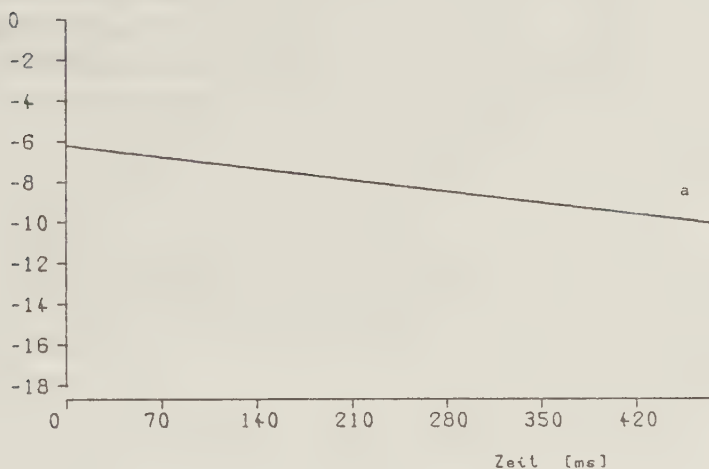
x_n^* - neuer Punkt an der Stelle n

$$x_n = \ln(c_t - c_{\infty})$$

Die Geradenparameter werden durch eine lineare Regression der vorliegenden Daten ermittelt. Nur der Anfang des Datensatzes stellt eine Gerade dar. Sobald kleine Extinktionen und somit auch kleine Konzentrationsdifferenzen auftreten, machen sich beim Logarithmieren geringe Schwankungen (Rauschen) stark bemerkbar, wie in Abb. 4.6 zu erkennen ist. Es muß ein Punkt gefunden werden, an dem die Approximation abgebrochen wird (s. auch Kap. 6.4. und Anhang A6.).

$\ln(c)$ 425 nm SYN3.RED

$k_0 = -8.00 \text{ s}^{-1}$



$\ln(c)$ 425 nm SYN4.RED

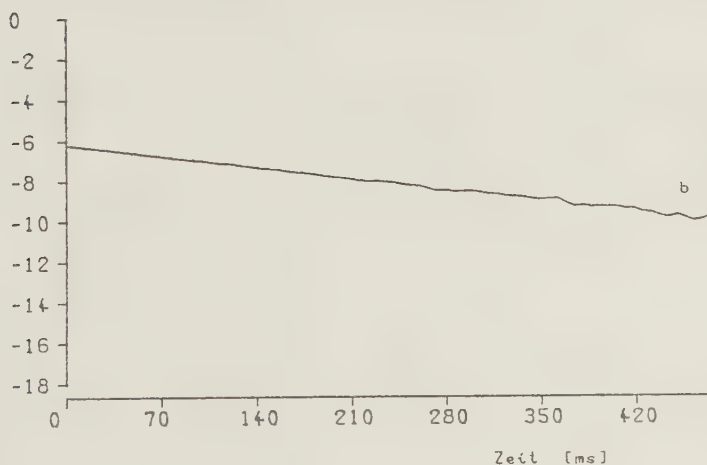


Abb. 4.6 : Auswertung von simulierten Daten, für eine Reaktion 1. Ordnung (erzeugt mit MESYNTH, s. Abb. 4.7), mit dem Programm MEORD

a - unverrauschte Datei
b - verrauschte Datei

Die Ermittlung der Regressionsdaten erfolgt nach einer Regression über 5 anfängliche Werte iterativ mit Rückschritt durch Hinzunahme eines neuen Werts bis zum Erreichen eines Abbruchkriteriums, das sich dem aktuellen Signal-/Rausch-Verhältnis anpaßt. Dieses sonst unübliche Verfahren wurde speziell für das vorliegende Problem entwickelt.

Zuerst wird eine Regression über alle Datenpunkte vorgenommen. Aus den Regressionsparametern und den gemessenen Daten wird eine Reststreuung r_o gewonnen. Anschließend erfolgt eine Regression über die 5 ersten Punkte. Aus der daraus ermittelten und der zuvor bestimmten Reststreuung wird ein Wert r_b berechnet, der als Bezugswert für das Abbruchkriterium dient:

$$r_b = 0.3 \cdot r_r / r_o \quad (4.7)$$

r_r - Reststreuung über die aktuelle Punktzahl

r_o - Reststreuung über alle Punkte

Im nächsten Schritt wird der 6. Wert mit den bisher ermittelten Regressionsparametern berechnet und mit dem gemessenen 6. Wert verglichen.

Als Abbruchkriterium wurde folgende Beziehung gewählt:

$$r_b < |a + b \cdot t_{n+1} - p_{n+1}| \quad (4.8)$$

a - aktueller Achsenabschnitt

b - aktuelle Steigung

t_{n+1} - Zeit für den folgenden Punkt

p_{n+1} - gemessener Wert des folgenden Punkts

Sobald die rechte Seite größer oder gleich r_b ist, ist das Kriterium erfüllt.

Um sicherzustellen, daß nicht ein Spike zum Abbruch führt, wird noch der nächstfolgende Punkt berücksichtigt. Weicht dessen Differenz zwischen berechnetem und realem Wert um weniger als das 1.2-fache des Bezugswerts ab, so wird weiter approximiert, andernfalls erfolgt der Abbruch dieses Schritts.

$$1.2 \cdot r_b < |a + b \cdot t_{n+2} - p_{n+2}| \quad (4.9)$$

Die Weiterführung der Approximation erfolgt, indem der 7. Punkt hinzugenommen wird. Es wird ein neuer Bezugswert für das Abbruchkriterium (r_b) berechnet, dann wird wie oben verfahren, usw.

Der Bezugswert r_b ist nicht festgelegt, sondern paßt sich variabel dem Signal-/Rausch-Verhältnis an. Durch die Wahl der Parameter in Gl. 4.7 wird bewirkt, daß die Werte einer stark verrauschten Gerade (großes r_r/r_o) auch im linearen Teil stärker streuen dürfen.

Nach Abbruch der Regressionsphase werden die dabei ermittelten Daten ausgegeben:

- Achsenabschnitt = Ausgangskonzentration
- Steigung = Geschwindigkeitskonstante
- Zahl der ausgewerteten Spektren, Endzeitpunkt
- Extinktionskoeffizient
- Halbwertszeit

In dieser Phase gibt es 2 Möglichkeiten, weiter zu verfahren:

- Werte akzeptieren
- neuen Endzeitpunkt eingeben und Auswertung wiederholen

Zur Bestimmung eines neuen Endzeitpunkts wird der logarithmierte Konzentrationsverlauf geplottet und das Ende des linearen Bereichs visuell bestimmt. Der zugehörige Zeitpunkt wird für eine erneute Auswertung eingesetzt.

Anschließend kann eine graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs mit oder ohne zugehörige Regressionsgerade erfolgen (menuegesteuert).

Die graphische Darstellung einer Reaktion 1. Ordnung mit dem Programm MEORD zeigt Abb. 4.6. Die simulierten Ausgangsdaten wurden mit dem Programm MESYNTH (s. Kap. 4.4.4.) erzeugt (verrauscht und unverrauscht) (s. Abb. 4.7). Es wurde der zeitliche Verlauf bei 425 nm ausgewertet.

Die von einer Mehrkomponentenanalyse stammenden Konzentrationsvektoren (s. Kap. 4.4.4.) können auch mit dem Programm MEORD verarbeitet werden.

Ein Flußdiagramm des Programms MEORD befindet sich im Anhang (A.3.3.).

4.4.4. Weitere Fortranprogramme

Programm: MEMEHR

Das Programm MEMEHR dient zur Mehrkomponentenanalyse mit einem Spektrensatz für den speziellen Fall des Rapidspektrometers. Es werden nur die letzten 70% des langwelligen Bereichs ausgewertet, um z.B. einen Bereich ohne spektroskopische Information zu unterdrücken. Das eigentliche Spektrum beginnt erst 42 nm nach dem Registrierbeginn (s. Kap. 4.4.1. und Abb. 4.5c), der interessante Teil folgt noch später (durch die Gitterstellung beeinflussbar). Wahlweise kann auch eine kleinere Zahl von Punkten in der Nachbarschaft einer vorbestimmbaren Wellenlänge zur Auswertung herangezogen werden. Für jede zu bestimmende Komponente wird ein Referenzspektrum der reinen Substanz mit bekannter Konzentration benötigt.

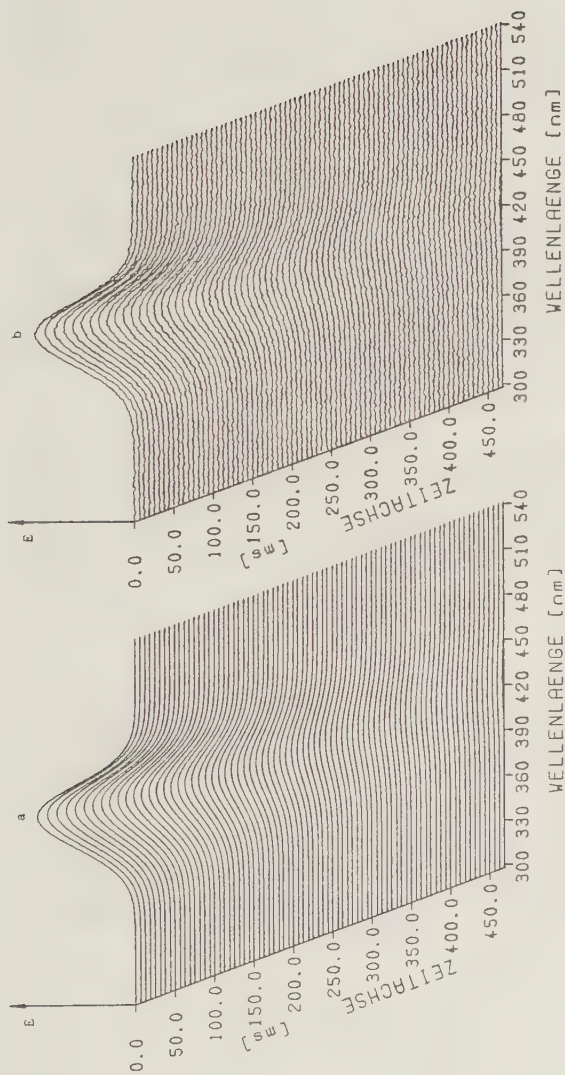


Abb. 4.7 : Darstellung der mit dem Programm MESYNTH simulierten Spektren einer irreversiblen Reaktion
1. Ordnung A $\rightarrow$ B für die Komponente A

a - unverrauscht
b - Standardabweichung des Rauschens: 1%

Daten beider Spektrensätze:
256 Punkte, 76 Spektren, Halbwertsbreite: 50 nm
Geschwindigkeitskonstante: 5/s

Die Mehrkomponentenanalyse greift auf Matrizenoperationen des Programmpakets des PDP-Rechners zurück. In einigen Programmpassagen ist das Arbeiten mit doppelter Genauigkeit erforderlich.

Der resultierende Konzentrationsvektor (Real-Werte) für jede Komponente wird gespeichert und im Kenndatenblock als solcher gekennzeichnet.

Programm: MESYNTH

Das Programm MESYNTH simuliert eine reaktionskinetische Messung für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung $A \rightarrow B$ anhand des Absorptionsspektrums der Komponente A (1 Bande, Gaußprofil). Alle Parameter sind wählbar und werden vom Programm abgefragt. Auch die Möglichkeit zum Verrauschen der Daten ist vorgesehen (gaußverteiltes Rauschen).

Die mit diesem Programm erstellten Datensätze sind vollständig kompatibel zu den gemessenen Datensätzen und ermöglichen so das Überprüfen aller anderen Algorithmen und Programme. In Abbildung 4.7 ist eine Testdatei dreidimensional dargestellt.

Programm: ME3D

Das Programm ME3D dient zum dreidimensionalen Plotten von Spektrensätzen (s. Abb. 4.7). Um in jedem Anwendungsfall eine übersichtliche Darstellung zu erhalten, sind viele Variationsmöglichkeiten menuegesteuert abrufbar. Der Winkel zwischen den Achsen ist frei wählbar, die Zeitachse kann invertiert dargestellt werden, und es lassen sich sowohl Extinktionsspektren, Transmissionsspektren als auch nur Intensitätsverläufe plotten.

Programm: MERECH

Das Programm MERECH führt mathematische Operationen mit den Standard-Spektrendateien aus. Die beteiligten Dateien werden zu diesem Zweck eingelesen und in Real-Daten gewandelt. Mit diesen Werten sind die 4 Grundrechenarten (auch mehrfach) möglich. Weiterhin kann eine Akkumulation ausgeführt werden. Da aus Platzgründen nicht alle Spektren eines Datensatzes gleichzeitig im Real-Format im Rechner vorliegen können, werden die Operationen spektrenweise durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Real-Format in einer Hilfsdatei abgespeichert und stehen ohne erneute Wandlung des Formats für weitere Berechnungen zur Verfügung. Sind alle Berechnungen abgeschlossen, wird das Ergebnis wieder in der Integer-Standardform abgespeichert.

Programm: MEINT

Das Programm MEINT führt eine Lagrange-Interpolation mit der Taylorreihe durch. Damit wird ein vom kurzwelligen zum langwelligen Bereich fortschreitender Zeitversatz im Spektrum korrigiert, der zwangsläufig bei kinetischen Messungen auftritt und dann bemerkbar wird, wenn die Reaktion relativ schnell gegenüber der Messung läuft.

Es wird eine Parabel 2. Grades (über 3 Punkte) angepaßt. Der erste Punkt eines jeden Spektrums muß durch Extrapolation gewonnen werden und ist dementsprechend schlecht angepaßt.

Die Interpolation erwies sich nur als Notbehelf, es ist sinnvoller, eine höhere Scangeschwindigkeit zu wählen, um die zeitliche Verschiebung möglichst gering zu halten.

Programm: MEPLLOT

Das Programm MEPLLOT ermöglicht das Plotten eines oder mehrerer Einzelspektren in Extinktion, Transmission oder als Konzentrationsverlauf. Daten ohne Kenndatenblock und ohne zugehörigen Referenzspektrensatz, wie z.B. die Spektren der Quecksilberlampe, werden als Intensitäten dargestellt.

Programm: MEREAK

Das Programm MEREAK zeichnet Reaktionsverläufe bei fester Wellenlänge. Das Programm fragt die gewünschte Wellenlänge ab und sucht den zugehörigen Datenpunkt aus jedem Einzelspektrum der Spektrenserie. Es kann so der zeitliche Verlauf von Reaktionen dargestellt werden. Für den simulierten Datensatz (MESYNTH) ist der Reaktionsverlauf bei 425 nm in Abb. 4.8 dargestellt.

Programm: MESTAN

Das Programm MESTAN berechnet Standardabweichungen von Spektrensätzen bei wiederholten Messungen. Das Ergebnis ist ein Datensatz, der die Standardabweichung für jede Wellenlänge enthält.

Programm: ME2D

Das Programm ME2D zeichnet alle Spektren eines Spektrensatzes übereinander. Im Gegensatz zum Programm ME3D lassen sich isosbestische Punkte gut erkennen.

Weiterhin existieren Programme zum Einlesen, Ausgeben und Verändern von Kenndatenblöcken und zu vielen weiteren Zwecken.

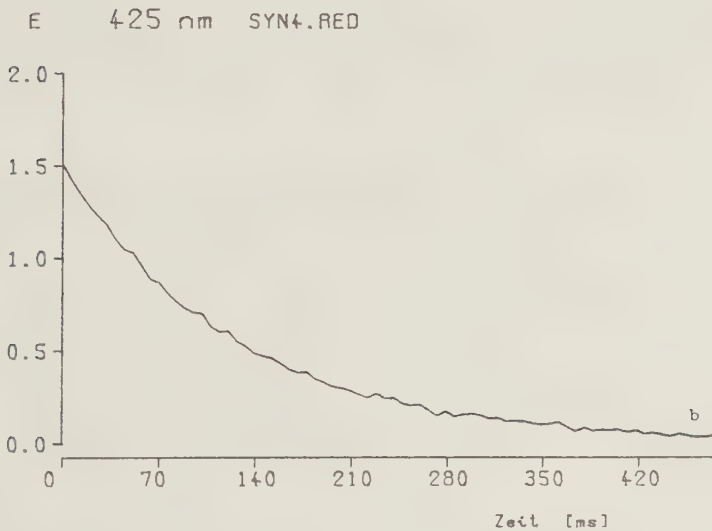
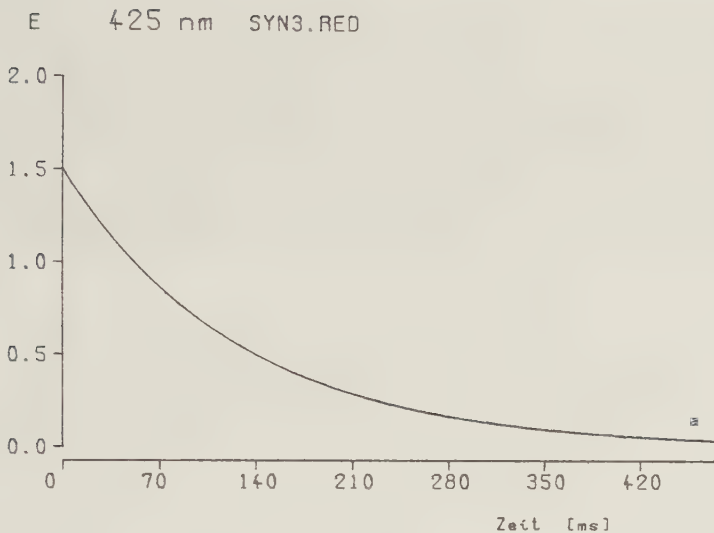


Abb. 4.8 : Schnitt durch simulierte Datensätze für eine Reaktion 1. Ordnung bei 425 nm (MEREAK)

a - unverrauschte Datei

b - Standardabweichung des Rauschens: 1%

4.5. Messung bei konstanter Wellenlänge

Die Auswertung eines gemessenen Spektrensatzes erfolgt im Normalfall konsekutiv für eine Wellenlänge, indem jeweils aus jedem Spektrum 1 Meßpunkt bei der entsprechenden Wellenlänge entnommen wird. Die Auftragung dieser Punkte gegen die Zeit zeigt den Reaktionsverlauf. Da für jeden Zeitpunkt jedoch ein ganzes Spektrum vorliegt, können zur Auswertung viele Punkte herangezogen werden.

Sollte eine Reaktion so schnell ablaufen, daß der beim Registrieren mit obiger Methode minimal erreichbare Zeitabstand zwischen den Meßpunkten bei gleicher Wellenlänge von 3.75 ms zu lang ist, so kann auch bei stehender Spiegeltrommel (also konstanter Wellenlänge) unter Verzicht auf die Aufnahme ganzer Spektren gemessen werden. Zur Einstellung dieser Wellenlänge wird die Trommel durch einen langsamen Motor nur im Wellenlängenbereich eines Spiegels bewegt. Die Wellenlänge wird mit einem Handspektroskop grob eingestellt und mit einer Quecksilberlampe genau justiert.

Der Abstand von Punkt zu Punkt entspricht nun der Reaktionszeit und nicht mehr einem Wellenlängeninkrement, er ist durch die Taktfrequenz des A/D-Wandlers gegeben.

Bei stehender Spiegeltrommel fehlen jedoch die Lichtschrankenimpulse, die sonst das Umschalten der Puffer nach jedem registrierten Spektrum bewirken (s. Kap. 3.4. und Abb. A2.1.). Da in diesem Fall kein Zugriff auf die Meßdaten möglich ist, wurde eine Modifikation der Hardware vorgenommen.

Für die Messung bei konstanter Wellenlänge wird die Logikplatine derart umgeschaltet, daß die Puffer gewechselt werden, sobald die gewählte Meßpunktzahl erreicht ist. Somit wird der Zugriff durch die CPU auf die Meßwerte möglich.

Das Maschinenprogramm STFLFIX wurde speziell für dieses Meßproblem erstellt. Es registriert bis zu 1024 Punkte mit einem wählbaren Punkt zu Punkt-Zeitabstand von 4 bis 64 μ s, also 15.6 bis 250 kHz (durch die Hardware festgelegt).

Weiterhin ist ein verzögerter Meßbeginn bis zu 65.5 s im 1 ms-Raster möglich, um den interessanten Teil einer Reaktion selektiv aufzeichnen zu können.

5. Bestimmung der Geräteparameter

Die Qualität der Messungen mit dem Rapidspektrometer hängt von vielen Einflüssen ab, von denen in diesem Kapitel einige untersucht werden sollen. Für weitere Untersuchungen, vor allem zum Signal-/Rausch-Verhältnis, sei auf die Arbeit von Liekmeier (63) hingewiesen.

5.1. Messung der spektralen Spaltbreite

Die spektrale Spaltbreite $\Delta\lambda$ läßt sich aus der reziproken Lineardispersion W^{-1} und der geometrischen Spaltbreite s berechnen:

$$\Delta\lambda = s \cdot W^{-1} \quad (5.1)$$

$$W^{-1} = \frac{d\lambda}{dl} = \frac{1}{f} \cdot g \cdot \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{g^2}} \quad (5.2)$$

- W^{-1} - reziproke Lineardispersion
 f - Kollimatorbrennweite
 g - Gitterkonstante (Strichabstand), $g = 3.8755 \text{ } \mu\text{m}$
 λ - Wellenlänge
 $\Delta\lambda$ - spektrale Spaltbreite
 s - geometrische Spaltbreite ($\frac{s_e + s_a}{2}$)
hier $s_e = s_a$

Für $\lambda = 365.5 \text{ nm}$ ergibt sich nach Gl. 5.1 und Gl. 5.2 bei einer geometrischen Spaltbreite von 0.5 mm (für Ein- und Austrittsspalt) eine spektrale Spaltbreite von 4.8 nm .

Durch die zweifache Nutzung des Monochromators (s. Kap. 3.1.) verdoppelt sich die Dispersion (W^{-1}). Die spektrale Spaltbreite ergibt sich also zu 2.4 nm.

Zur Messung der spektralen Spaltbreite wurde eine Niederdruck-Hg-Lampe eingesetzt. Die Linien dieser Lichtquelle sind wesentlich schmäler als die spektrale Spaltbreite. Die mit dem Monochromator gemessene Halbwertsbreite der Quecksilberlinie entspricht daher der spektralen Spaltbreite des Geräts.

Die Hg-Linie bei 365.5 nm wurde zur Kontrolle bei einer geometrischen Spaltbreite von 0.5 mm registriert und graphisch ausgewertet. Die spektrale Spaltbreite wurde zu 2.4 nm ermittelt.

5.2. Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Gitterstellung und Wellenlängenbereich des Monochromators

Der Anfangspunkt des 242 nm großen Wellenlängenbereichs des Monochromators wird durch die Stellung des Gitters bestimmt (s. Abb. 3.3). Um mit dem Kalibrierprogramm (s. Kap. 4.4.1.) arbeiten zu können und den Arbeitsbereich einzustellen, ist es erforderlich, die Startwellenlänge aus der eingestellten Gitterposition abschätzen zu können.

Der Gitterhalter besitzt eine Skala mit Gradeinteilung. Die Markierungen liegen allerdings so dicht beieinander, daß eine exakte Einstellung nicht möglich ist, sondern nur eine grobe Abschätzung. Um den Zusammenhang von Gitterstellung und zugehörigem Wellenlängenbereich zu ermitteln, wurden Quecksilberspektren bei 0.5 mm Spaltbreite (0.24 nm spektrale Spaltbreite) mit hoher Auflösung (0.245 nm pro Punkt) in Abständen von 0.5 Grad gemessen. Dabei wurde der Wellenlängenbereich von ca. 200 bis ca. 600 nm in 4 Schritten untersucht (1.5° bis 3.0°). In Abbildung 5.1 sind die 4 resultierenden Spektren dargestellt.



Abb. 5.1 : Emissionsspektrum einer Quecksilberlampe bei verschiedenen Gitterstellungen registriert

Gitterstellung	Wellenlängenbereich
a - 1.5°	194 - 436 nm
b - 2.0°	257 - 499 nm
c - 2.5°	322 - 564 nm
d - 3.0°	387 - 629 nm

Für jede Einstellung des Gitters wurde eine Kalibrierung durchgeführt. Dabei wurden die Startwellenlänge, das Wellenlängeninkrement pro Datenpunkt und die Zuordnung von Meßpunktadresse und Maximum der Quecksilberlinie ermittelt.

Da die Gittereinstellung nicht sehr exakt zu vollziehen ist, ist jede der 4 Messungen mit einem Fehler behaftet, der sich durch Mittelwertbildung verringern läßt.

In Tabelle 5.1 sind die ermittelten Startwellenlängen und Wellenlängeninkremente in Abhängigkeit von der Gitterstellung aufgeführt; weiterhin ist die Differenz zwischen den Startwellenlängen bei einer Änderung der Gitterstellung um 0.5° berechnet worden:

Gitter- stellung	Startwellen- länge	Differenz zur vorherigen Startwellenl.	Wellenlän- geninkrement
[Grad]	[nm]	[nm]	[nm/Punkt]
1.5	186.91	--	0.24311
2.0	248.00	61.09	0.24515
2.5	314.07	66.07	0.24412
3.0	378.62	64.55	0.24705
Mittelwert		63.90	0.24486

Tabelle 5.1: Abhängigkeit der Startwellenlänge von der Gitterstellung

Es ergibt sich aus Tabelle 5.1 eine mittlere Verschiebung der Wellenlängenskala um 127.8 nm pro Grad Gitterverstellung.

Eine weitere Auswertung wurde über die Lage der Linien bei verschiedenen Gitterstellungen vorgenommen. Die Verschiebung der Lage einer bestimmten Linie sollte bei einer Gitterverstellung um gleiche Beträge immer gleich sein. Die Differenz der Datenadressen wurde für einige Quecksilberlinien ermittelt und in Tabelle 5.2 aufgeführt:

Bandenlage [nm]	Adresse des Datenpunkts bei der Gitterstellung				Differenz der Adressen		
	1.5°	2.0°	2.5°	3.0°	a-b	b-c	c-d
	a	b	c	d			
280.4	385	133	-	-	252	-	-
296.8	452	200	-	-	252	-	-
302.2	475	222	-	-	253	-	-
313.2	518	265	-	-	253	-	-
334.2	606	351	-	-	255	-	-
365.5	733	478	212	-	255	266	-
404.7	897	639	371	106	259	268	265
407.8	-	652	383	118	-	269	265
435.8	-	767	498	231	-	269	267
546.1	-	-	951	678	-	-	273

Tabelle 5.2: Verschiebung der Hg-Linien beim Verstellen des Gitters

Der Mittelwert der 15 Differenzen beträgt für 0.5 Grad Änderung der Gitterstellung 261.4 Punkte. Mit dem zuvor ermittelten Wellenlängeninkrement von 0.2449 nm resultiert daraus ein Wert von 128.0 nm pro Grad.

Bei der Wellenlängenkalibrierung des Spektrometers (s. Kap. 4.4.1.) wird dieser Wert für die Berechnung der Startwellenlänge des nutzbaren Wellenlängenbereichs (s. Gl. 4.1) eingesetzt.

5.3. Richtigkeit und Linearität der Extinktion

Zur Kontrolle von Richtigkeit und Linearität der Extinktion wurden 10 Lösungen von Kobalt(II)chlorid in 1-m-Ammoniumrhodanid-Lösung hergestellt (s. Anhang A5.).

Die Extinktion der Lösungen wurde mit einem Spektralphotometer PMQ II¹⁾ und dem Rapidspektrometer bei 500 nm gemessen. Beim Rapidspektrometer wurden jeweils 24 Spektren mit demselben Spiegel registriert und akkumuliert. Der Meßwert bei 500 nm wurde aufgelistet und mit dem Meßwert des PMQ II-Geräts verglichen. Weiterhin wurde die Standardabweichung der 24 Meßwerte des Rapidspektrometers ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der Extinktionswerte, die an beiden Geräten gemessen wurden. Die Korrelation wurde durch die rechnerische Anpassung einer Regressionsgeraden getestet. Die Korrelationskoeffizienten liegen sehr nahe am Wert 1, die Achsenabschnitte sind sehr klein und die Steigungen unterscheiden sich um weniger als 0.3%.

Es wurde für beide Meßreihen mit dem Regressionsmodell $y = a + bx$ die Reststreuung s_R und die Standardabweichung der Regressionsparameter (s_a und s_b) berechnet und getestet (s. Tabelle 5.3).

Der Achsenabschnitt a wurde auf 0 getestet. Dabei ergaben sich folgende Prüfgrößen:

$$\hat{t} \text{ (PMQ II)} = 0.107$$

$$\hat{t} \text{ (Norcon)} = 0.456, \text{ der zugehörige Tabellenwert ist}$$

$$t_{8;0.05} = 2.306 \text{ (zweiseitige Fragestellung)}$$

Bei beiden Meßreihen kann die Nullhypothese $a=0$ auf dem 5%-Niveau nicht verworfen werden ($t > \hat{t}$).

1) Fa. Carl Zeiss, Oberkochen

Lösung Nr.	gemessene Extinktion		Standardab- weichung (10^{-3})	relative Standardab- weichung [%]
	PMQ II	Rapidsp.		
1	0.100	0.096	5.31	5.56
2	0.207	0.204	6.98	3.41
3	0.305	0.310	6.73	2.17
4	0.412	0.427	9.36	2.19
5	0.521	0.525	10.70	2.04
6	0.625	0.623	10.00	1.60
7	0.727	0.729	11.12	1.53
8	0.835	0.837	14.97	1.79
9	0.934	0.929	15.26	1.64
10	1.044	1.044	20.86	2.00
a	$-5.37 \cdot 10^{-4}$	$-2.53 \cdot 10^{-3}$	Modell: $y = a + bx$	
b	0.1048	0.1045		
r	0.99997	0.99984		
s_R	$7.36 \cdot 10^{-3}$	$8.11 \cdot 10^{-3}$		
s_a	$5.03 \cdot 10^{-3}$	$5.54 \cdot 10^{-3}$		
s_b	$8.10 \cdot 10^{-4}$	$8.93 \cdot 10^{-4}$		
b'	0.1040	0.1042	Modell: $y = b'x$	
$s_{R'}$	$3.89 \cdot 10^{-3}$	$6.15 \cdot 10^{-3}$		
$s_{b'}$	$4.28 \cdot 10^{-4}$	$6.77 \cdot 10^{-4}$		

Tabelle 5.3 : Messung der Extinktion der Lösungen von Kobalt(II)chlorid in 1m-Ammoniumrhodanid (2 Spektrometer, lineare Regression)

- a - Achsenabschnitt
- b - Steigung
- r - Korrelationskoeffizient
- s_R - Reststreuung
- s_a - Standardabweichung des Achsenabschnitts
- s_b - Standardabweichung des Regressions-
koeffizienten

Ein Vergleich der Regressionskoeffizienten beider Meßreihen wurde mit dem t-Test durchgeführt. Die Nullhypothese lautet: beide Koeffizienten sind gleich. Die Prüfgröße t ergibt sich aus der Gleichung 5.3:

$$t = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{\frac{s_{b1}^2 \cdot (n_1 - 2) + s_{b2}^2 \cdot (n_2 - 2)}{n_1 + n_2 - 4} \left(\frac{1}{Q_{x1}} + \frac{1}{Q_{x2}} \right)}} \quad (5.3)$$

b_1, b_2 - zu vergleichende Regressionskoeffizienten

s_{b1}, s_{b2} - Standardabweichung von b_1 und b_2

Q_{x1}, Q_{x2} - $Q_x = \sum (x - \bar{x})^2$

n_1, n_2 - Umfang der Stichprobe

Es ergibt sich für die Prüfgröße t ein Wert von 2.26; $t_{16;0.05} = 2.12$ ist kleiner, somit wird die Nullhypothese (Gleichheit beider Regressionskoeffizienten) auf dem 5%-Niveau abgelehnt.

Dieser Test und der Test des Achsenabschnitts sprechen für ein Regressionsmodell ohne Achsenabschnitt: $y = b'x$. Die daraus resultierende Reststreuung s_R^2 und die Standardabweichung s_b des Regressionsparameters b' für beide Meßreihen sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Der Vergleich beider Regressionskoeffizienten b'_1 und b'_2 nach Gleichung 5.3 führt zu einer Prüfgröße von:

$t = 1.70$, der zugehörige Tabellenwert ist

$t_{16;0.05} = 2.12$

Die Nullhypothese, daß beide Koeffizienten gleich sind, kann auf dem 5%-Signifikanzniveau nicht abgelehnt werden.

Die statistischen Untersuchungen haben gezeigt, daß das Modell ohne Achsenabschnitt hinreichend ist, um sich den Meßdaten anzupassen.

Die Meßwerte und die resultierende Regressionsgerade für das Rapidspektrometer sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die Extinktion der 10. Lösung weicht deutlich stärker von der Geraden ab als die anderen Werte. Die an beiden Geräten gemessenen Extinktionen für diese Lösung weichen um weniger als 0.03% voneinander ab. Somit liegt ein systematischer Fehler vor. Der Grund dafür liegt entweder in der Konzentrationsabhängigkeit der Messung oder an der Probenpräparation.

Die Auftragung der relativen Standardabweichung gegen die Extinktion ist in Abb. 5.3 dargestellt. Der Verlauf entspricht dem, der von Liekmeier (63) aufgestellten Beziehung für die Fehlerfunktion (s. Kap. 5.4.3.).

5.4. Reproduzierbarkeit und Rauschen

Jedes gemessene Signal hat statistische Streuungen. Ursachen für dieses Rauschen können u.a. sein:

- Quellenrauschen
- Detektorrauschen
- Verstärkerrauschen
- Digitalisierungsfehler

Das Quellenrauschen stammt von statistischen Schwankungen des Lichtstroms her (Schrotrauschen).

Zum Detektorrauschen tragen alle aus der Photokathode und den Dynoden ausgelösten Elektronen bei, die nicht durch das Signal erzeugt werden. Kosmische Strahlen und Radioaktivität lösen ganze Elektronenlawinen aus, wie beim Geiger-Müller-Zählrohr. Durch die auf die Photokathode auftreffende Strahlung wird pro Impuls eine statistisch schwankende Zahl von Elektronen freigesetzt (Schrotrauschen).

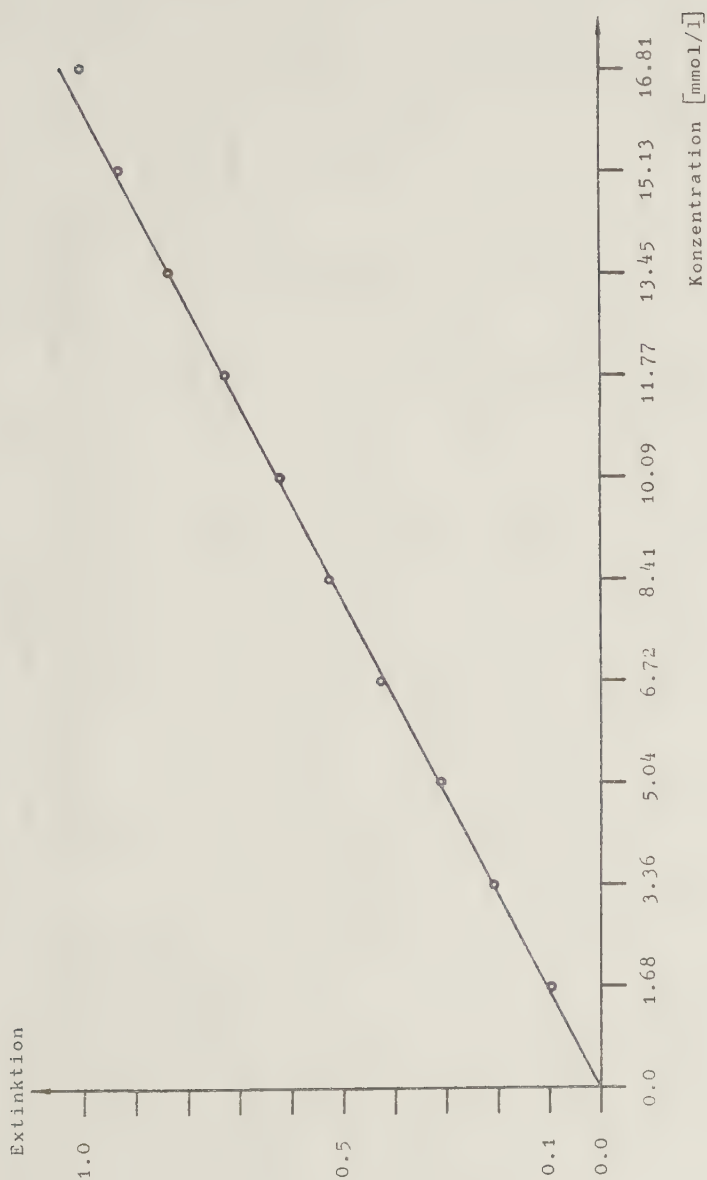


Abb. 5.2 : Untersuchung der Linearität der Extinktionskala beim Rapiidspektrometer. Es wurden die Extinktionen einer Konzentrationsreihe des Kobalt-Rhodanid-Komplexes gemessen.

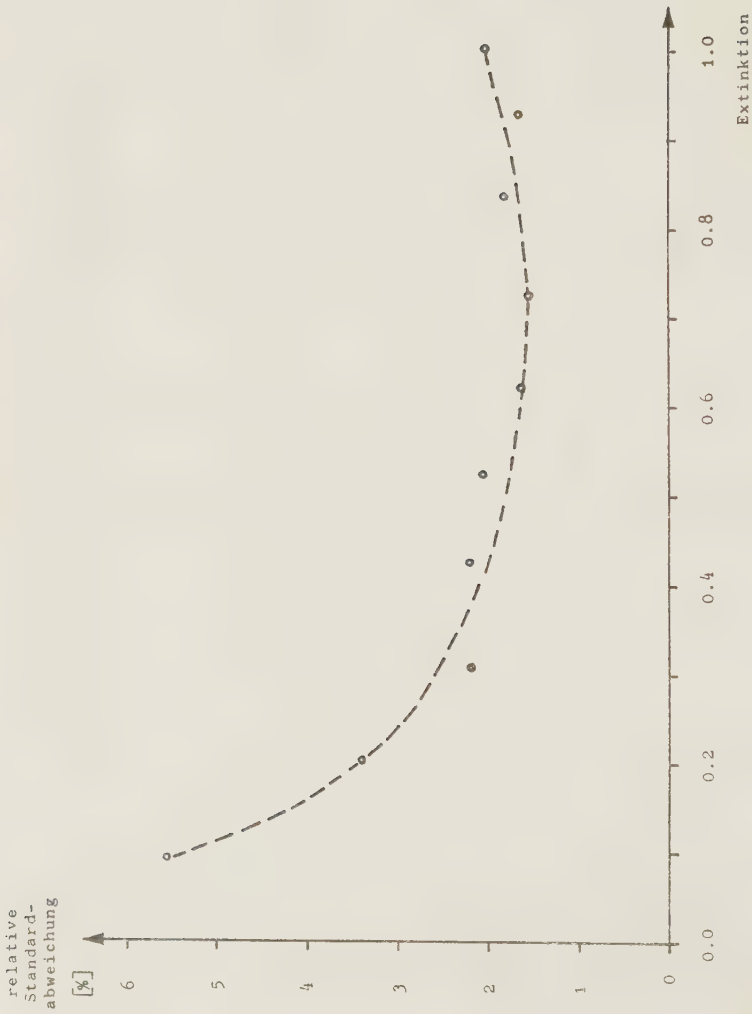


Abb. 5.3 : Relative Standardabweichung bei verschiedenen Extinktionen. Meßreihe mit Kobalt-Rhodanid-Lösungen (s. Anhang A5.).

Das Rauschen der elektronischen Komponenten (Verstärker-rauschen) ist sehr gering. Beim Verstärkerrauschen tritt auch der Schroteffekt auf, sein Anteil ist jedoch im Verhältnis zum Johnson-Rauschen gering. Als Johnson-Rauschen werden thermische Bewegungen von Elektronen in Ohmschen Widerständen bezeichnet.

Der Digitalisierungsfehler beträgt maximal 0.5 Bit, also 0.012%.

Das Flickerrauschen, das bei Frequenzen unterhalb von 300 Hz auftritt, kann z.B. durch Schlieren in der Probe entstehen.

Es gibt noch weitere Effekte, die einen Anteil zum Rauschen liefern; sie sind jedoch weitgehend vernachlässigbar.

Längere Meßzeiten pro Punkt bringen Verbesserungen bezüglich des Schroteffekts, auch das Akkumulieren verringert das detektorlimitierte Rauschen. Da die Meßzeiten vom Analysenproblem (Reaktionsgeschwindigkeit) abhängen, ist in diesem Bereich keine Verminderung des Rauschens zu erzielen.

Bei einer Akkumulation von Spektren verhalten sich die Signale additiv, das Rauschen dagegen wächst nur mit der Quadratwurzel an. Somit sinkt bei steigender Akkumulationsrate der Anteil des Rauschens, das Signal-/Rauschverhältnis verbessert sich. Die Akkumulation von Spektren ist nur sinnvoll, wenn eine hohe Wellenlängenreproduzierbarkeit vorliegt, da die Registrierung der Meßwerte unabhängig vom kontinuierlichen Monochromatorvorschub erfolgt. Der einzige Referenzpunkt ist das Lichtschrankensignal beim Spektrenstart (s. Kap. 3.1.). Die Akkumulation ist nur möglich, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit klein gegenüber der Scangeschwindigkeit ist. Im Fall einer Kinetikmessung müssen ganze Spektrensätze akkumuliert werden, jedoch ist die Zeit zwischen dem Triggern durch die Stopped-Flow-Apparatur (s. Kap. 4.2.1.) und dem Erreichen des ersten verfügbaren Spiegels nicht hinreichend reproduzierbar. Somit ist die Reaktion bei Meßbeginn unterschiedlich weit fortgeschritten.

Die Streuung der Extinktion und Methoden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden ausführlich von Liekmeier (63) untersucht und beschrieben; sie sollen hier nicht erneut behandelt werden.

Die Untersuchung der Wellenlängenreproduzierbarkeit ist hingegen ein wichtiger Aspekt, da die Vergleichbarkeit der gewonnenen Spektren davon abhängt.

Weiterhin soll durch eine Langzeitmessung festgestellt werden, zu welchem Zeitpunkt das Gerät einsatzbereit ist und wie sich das Rauschen und Driften über lange Zeiträume verhält. Im Vergleich dazu sollen die Ergebnisse einer Kurzzeitmessung betrachtet werden.

5.4.1. Wellenlängenreproduzierbarkeit

Nach der Kalibrierung mit dem Programm MEKAL (s. Kap. 4.4.1.) sind die Startwellenlänge und das Wellenlängeninkrement pro Meßpunkt bekannt. Die Kalibrierung der Wellenlängenskala eines jeden Spektrums geschieht über die Zeit. Dabei wird der Startpunkt durch einen Lichtschrankenimpuls gegeben, die weitere Zuordnung geschieht über die lineare Beziehung zwischen Wellenlänge und Zeit. Wenn der Lichtschrankenimpuls mit einem zeitlichen Versatz erfolgt, treten auch Verschiebungen in der Wellenlängenskala auf, die zu Problemen in der folgenden Auswertung führen.

Verschiebungen können durch Schwankungen der Trommeldrehzahl, Justage der einzelnen Spiegel und dem Schaltrauschen der nachfolgenden Elektronik auftreten.

Die Gleichlaufschwankungen der Spiegeltrommel sind vernachlässigbar klein, da die Trommel eine große Masse besitzt und die Motordrehzahl stabilisiert ist und ständig durch einen Tachogenerator kontrolliert wird. Eine Untersuchung

der Lichtschrankenimpulse mit einem Oszilloskop zeigte, daß die zu ein und demselben Spiegel gehörenden Impulse um maximal $4 \mu\text{s}$ schwanken. Da in den meisten Fällen mit Meßzeiten von mindestens $10 \mu\text{s}$ pro Punkt gearbeitet wird und der Wert von $4 \mu\text{s}$ die absolute Obergrenze der Abweichungen darstellt, führt diese Schwankung zu nicht meßbaren Wellenlängenschwankungen.

Einen großen Einfluß auf die Reproduzierbarkeit besitzt die mechanische Anordnung der Spiegel. Da der Winkelspiegel vor dem Meßspiegel zur Reflexion des Lichtschrankenstrahls benutzt wird (s. Abb. 3.3), führen schon kleine Fertigungs- und Einbautoleranzen zu Zeitverschiebungen beim Triggern. Dieser Fehler bewirkt Wellenlängenverschiebungen von Spiegel zu Spiegel.

Die der Lichtschranke nachgeordnete Elektronik besitzt eine bestimmte Übertragungskennlinie (Steilheit des Triggers), in deren undefiniertem Bereich ein Impuls erkannt wird. Spiegel mit einem geringeren Reflexionsvermögen können z.B. eine zeitliche Verschiebung bewirken, da die Triggerschwelle später erreicht wird.

Zur Untersuchung der Wellenlängenreproduzierbarkeit wurden 19 Spektren einer Quecksilberlampe bei einer Auflösung von 1024 Punkten pro Spektrum ($= 0.24 \text{ nm} / \text{Punkt}$) registriert. Die Auswertung erfolgte durch die Bestimmung der Bandenlage mit dem Programm MEKAL bei 4 Wellenlängen. Es wurden 2 Meßreihen durchgeführt, um festzustellen, wie groß der Unterschied in der Reproduzierbarkeit bei Benutzung immer desselben Spiegels im Vergleich zur fortlaufenden Registrierung ist.

In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse beider Meßreihen aufgeführt. Wie aus der Tabelle abzulesen ist, sind die Standardabweichungen sehr klein. Die Linie bei 404.7 nm hat von allen 4 Linien die geringste Intensität und liegt in direkter Nachbarschaft zu einer weiteren Linie (s. Abb. 5.1). Daher ist die Lagebestimmung des Maximums größeren Fehlern unterworfen als das bei den anderen Linien der Fall ist.

Linie [nm]	Mittelwert der Adresse	Standardab- weichung in Adressen	Standardab- weichung [nm]
Meßreihe 1 - immer derselbe Spiegel (Spiegel-Nr. 10)			
365.5	214.8	0.375	0.091
404.7	373.6	0.684	0.166
435.8	498.7	0.562	0.136
546.1	959.1	0.229	0.056
mittlere Standardabweichung			0.112
Meßreihe 2 - fortlaufende Registrierung			
365.5	216.0	0.000	0.000
404.7	374.1	1.268	0.308
435.8	499.5	0.513	0.124
546.1	959.6	0.507	0.123
mittlere Standardabweichung			0.139

Tabelle 5.4 : Meßreihen zur Untersuchung der Wellenlängen-
reproduzierbarkeit

Der Mittelwert aller Standardabweichungen beider Meßreihen beträgt 0.1254 nm, also 1/2 Adresse. Da die Bestimmung eines Maximums sowieso nur mit der Genauigkeit von +/- 1 Punkt erfolgen kann, ist eine höhere Reproduzierbarkeit kaum zu erwarten. Auch die Einzelwerte der Messungen, die hier nicht alle aufgeführt werden sollen, belegen dieses dadurch, daß in fast allen Fällen nur Lagen an 2 benachbarten Punkten gefunden werden. Ein Beispiel: In der Meßreihe 2 bei 435.8 nm trat 10 mal die Lage bei Punkt 499 und 9 mal die bei Punkt 500 auf. Der Digitalisierungsfehler von 0.012% (s. Kap. 5.4.) beeinflußt die Suche nach dem Maximum nicht.

Der Vergleich beider Meßreihen miteinander zeigt, daß die Registrierung bei fortlaufenden Spiegeln nur geringfügig schlechtere Reproduzierbarkeiten aufweist als die Messung bei immer demselben Spiegel. Der Mittelwert der Standardabweichung bei der 2. Meßreihe liegt um ca. 20% höher als der bei Meßreihe 1. Da die einzelnen Standardabweichungen auch innerhalb der Meßreihen stark differieren, ist kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Meßmethoden feststellbar.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Fehler durch unzureichende Wellenlängenreproduzierbarkeit kleiner als die zeitlich auflösbare Wellenlängendistanz ist. Da die Wellenlängenreproduzierbarkeit auch das Rauschen beeinflußt, wird sie am Rande auch in den beiden folgenden Kapiteln (s. Kap. 5.4.2. und 5.4.3.) behandelt.

5.4.2. Langzeitmessung

Bei der Messung der Langzeitstabilität wurden folgende Punkte untersucht:

- zeitliches Driften
- Rauschverhalten über längere Zeitdauer.

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität von Lichtquelle, Photomultiplier und Verstärker wurden 76 Spektren ohne Probe mit der Halogenlampe über 5 Stunden im Abstand von 4 Minuten mit immer demselben Spiegel registriert. Das Gerät wurde 90 Minuten vorgeheizt. In Abbildung 5.4 ist das Spektrum, das 40 Minuten nach Registrierbeginn aufgenommen wurde, abgebildet. Der zeitliche Verlauf ist in Abb. 5.5 für 5 verschiedene Wellenlängen dargestellt. Dabei ergeben sich 3 Bereiche mit unterschiedlichem Aussageinhalt:

- 315 nm : hier ist der Detektor noch abgedeckt (s. Kap. 4.4.1.), nur Photomultiplier und Verstärker liefern das Rauschen und deren Langzeitverhalten wird selektiv bestimmt, das Signal entspricht dem Verstärkeroffset und Dunkelstrom
- 400 nm : bei dieser Wellenlänge steigt die Intensität stark an, neben dem Rauschen sind hier Mängel in der Wellenlängenreproduzierbarkeit stark bemerkbar
- 500 nm : hier befindet sich ein Plateau, bei dem das Signal hohe Intensität besitzt und sich die Wellenlängenreproduzierbarkeit nicht bemerkbar macht

Der als 315 nm bezeichnete Punkt ist eine fiktive Größe. Er entspricht aus oben genannten Gründen nicht einer Wellenlänge, sondern lediglich dem Abzissenwert.

Die Abbildung 5.5 zeigt, daß nach 30 Minuten kein Driften des Signals mehr auftritt. Da das vorliegende Einstrahlspektrometer Drifterscheinungen nicht automatisch korrigiert, ist also eine Vorheizphase von 2 Stunden erforderlich.

Der Signalverlauf bei 315 nm läßt im Gegensatz zu den anderen Verläufen erkennen, daß die zeitliche Drift vor allem von der Lichtquelle stammt. Der Photomultiplier und alle Verstärker haben 90 Minuten nach dem Einschalten schon fast ihren endgültigen Wert erreicht.



Abb. 5.4 : Emissionsspektrum der verwendeten Halogenlampe 130 min nach dem Einschalten (40 min nach Registrierbeginn).

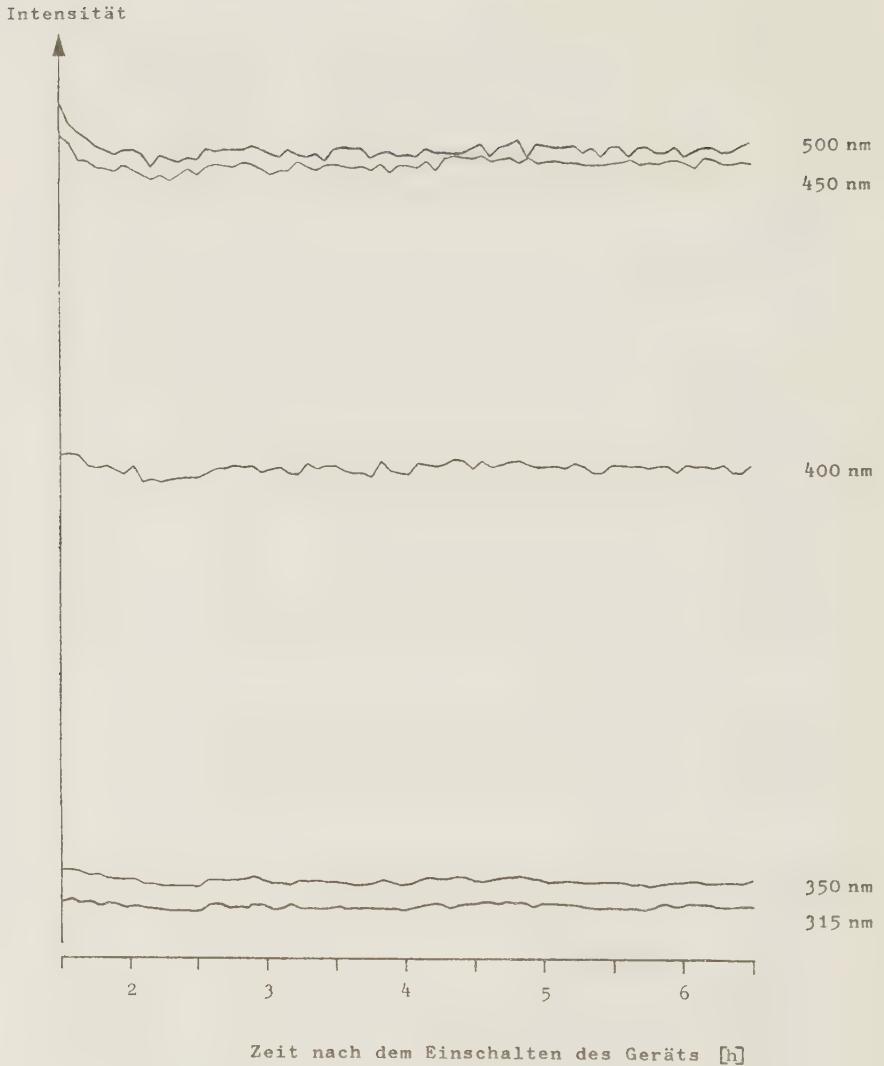


Abb. 5.5 : Verlauf der Lampenintensität bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Einschalten des Meßsystems (Untersuchung der Langzeitstabilität).

In Tabelle 5.5 sind der Mittelwert, die Standardabweichung und die relative Standardabweichung im Zeitbereich von 122 min bis 362 min nach dem Einschalten (stabiler Bereich) aufgelistet:

Wellenlänge [nm]	Mittelwert I	korrigierter Mittelwert (I - I(315))	Standardabweichung (10^{-3})	relative Standardabweichung [%]
315 *	0.0148	0	1.134	-
350	0.0249	0.0101	1.139	11.30
375	0.1032	0.0884	1.152	1.30
400	0.1888	0.1740	2.071	1.19
425	0.2650	0.2502	2.121	0.85
450	0.3106	0.2958	1.986	0.67
500	0.3155	0.3007	1.939	0.65

Tabelle 5.5 : Mittelwert, Standardabweichung und relative Standardabweichung einer Langzeitmessung bei verschiedenen Wellenlängen

*) Abzissenwert (Dunkelphase)

Da beim Abzissenwert von 315 nm noch kein Licht auf den Detektor fällt, stammt der gemessene Wert vom Verstärkeroffset, sowie vom Rauschen des Verstärkers und der angeschlossenen Elemente. Subtrahiert man das Offsetsignal von dem jeweiligen Mittelwert, so erhält man den um den Dunkelstrom korrigierten Mittelwert des Lampensignals (3. Spalte der Tabelle 5.5).

Das Rauschen, also die Standardabweichung der Meßwerte, ist bei den Abzissenwerten 315, 350 und 375 nm gleichgroß. Wie in Abb. 5.4 zu sehen ist, liegt dort der Bereich der Dunkelphase vor. Das Rauschen bei 400 und 425 nm liegt um etwa 10% über dem bei 450 und bei 500 nm. Die beiden Meßwerte mit dem größten Rauschen befinden sich im Bereich der stark ansteigenden Flanke (bei 400 und 425 nm), wo sich Mängel in der Wellenlängenreproduzierbarkeit und auch Intensitätsschwankungen (große Meßintervalle !) stark bemerkbar machen.

5.4.3. Kurzzeitmessung

Die Messung mit den Abtastraten, für die das Gerät konzipiert ist, wird - im Gegensatz zur Langzeitmessung von Kap. 5.4.2. - als Kurzzeitmessung bezeichnet.

Es wird untersucht, wie groß das Rauschen ist, ob es bei den einzelnen Spiegeln deutliche Unterschiede aufweist und in wieweit sich die Wellenlängenreproduzierbarkeit im Rauschen bemerkbar macht.

Es wurden 76 Spektren von Kobalt(II)chlorid im 1-molarer Ammoniumrhodanid-Lösung (s. Anhang A5.) bei immer derselben Spiegelnummer registriert (Zyklusfrequenz 6.25 ms, Punktabstand 20 μ s). Dieses wurde für alle 24 Spiegel durchgeführt. Ausgewertet wurde das Zeitverhalten bei 450 und 500 nm. Bei der ersten Wellenlänge liegt die stark ansteigende Flanke des Spektrums, hier sollten sich wiederum Fehler in der Wellenlängenreproduzierbarkeit zusätzlich zum Rauschen bemerkbar machen. Bei 500 nm liegt ein Plateau vor, bei dem nur noch das Rauschen von Signal und Detektor vorhanden ist.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen des Signals, sowie die relative Standardabweichung sind in Tabelle 5.6a und 5.6b aufgeführt.

Die Varianzen der beiden Meßreihen (bei 450 und 500 nm) wurden nach Bartlett auf Gleichheit geprüft (65). Da der Umfang aller 24 Stichproben gleich ist, wird die vereinfachte Formel verwendet:

$$\chi^2 = (k \cdot (n_o - 1) \cdot (\ln S^2 - 1/k \sum_{i=1}^k \ln S_i^2)) / c \quad (5.4)$$

$$\text{mit} \quad c = (k+1) / (3 \cdot k \cdot (n_o - 1)) + 1 \quad (5.5)$$

$$\text{und} \quad S^2 = 1/k \sum_{i=1}^k S_i^2 \quad (5.6)$$

- χ^2 - Prüfgröße
- k - Anzahl der Gruppen
- n_o - Umfang der Stichproben
- S^2 - Mittelwert der Varianzen
- S_i^2 - Varianz der i-ten Gruppe

Der Wert der χ^2 -Verteilung beträgt bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0.05 bei 23 Freiheitsgraden:

$$\chi^2_{23;0.05} = 35.17$$

Die berechneten Prüfgrößen haben den Wert:

$$\begin{aligned} \chi^2 &= 18.76 \quad \text{bei 450 nm} \\ \text{und} \quad \chi^2 &= 20.48 \quad \text{bei 500 nm.} \end{aligned}$$

In beiden Fällen kann die Nullhypothese, daß alle Varianzen innerhalb einer Testgruppe gleich sind, auf dem 95%-Niveau nicht abgelehnt werden. Keiner der 24 Spiegel weist starke Abweichungen vom allgemeinen Rauschpegel auf.

Start- spiegel	E	S (10^{-3})	S/E [%]	S [nm]
0	0.545	8.39	1.54	0.538
1	0.527	9.46	1.79	0.607
2	0.534	9.27	1.74	0.594
3	0.554	9.69	1.75	0.621
4	0.536	9.39	1.75	0.602
5	0.534	9.64	1.81	0.618
6	0.548	9.54	1.74	0.612
7	0.536	8.84	1.65	0.567
8	0.549	10.58	1.93	0.678
9	0.545	10.69	1.96	0.686
10	0.536	8.47	1.58	0.543
11	0.548	9.72	1.77	0.624
12	0.533	10.22	1.92	0.656
13	0.550	9.79	1.78	0.628
14	0.537	8.95	1.67	0.574
15	0.542	8.68	1.60	0.557
16	0.538	8.63	1.60	0.553
17	0.529	8.36	1.58	0.536
18	0.539	9.87	1.83	0.633
19	0.522	8.27	1.59	0.530
20	0.530	9.60	1.81	0.616
21	0.535	9.48	1.77	0.608
22	0.521	8.64	1.66	0.554
23	0.519	9.83	1.89	0.630
Mittelwert	0.537	9.33	1.74	0.599

Tabelle 5.6a : Mittelwert, Standardabweichung und relative Standardabweichung der Extinktion bei der Kurzzeitmessung mit einer Lösung von Kobalt-(II)chlorid in 1m-Ammoniumrhodanid-Lösung

Auswertung bei 450 nm, die letzte Spalte enthält die Standardabweichung in nm.

Start- spiegel	E	S (10^{-3})	S/E [%]
0	0.920	13.68	1.49
1	0.918	13.23	1.44
2	0.915	16.95	1.85
3	0.922	15.13	1.64
4	0.919	14.57	1.59
5	0.916	14.74	1.61
6	0.917	15.48	1.69
7	0.914	14.87	1.63
8	0.917	15.62	1.70
9	0.923	17.47	1.89
10	0.921	16.15	1.75
11	0.921	15.46	1.68
12	0.903	14.41	1.60
13	0.924	15.20	1.65
14	0.910	16.39	1.80
15	0.917	17.25	1.88
16	0.922	15.52	1.68
17	0.903	15.20	1.68
18	0.920	15.06	1.64
19	0.905	17.66	1.95
20	0.903	13.80	1.53
21	0.914	15.37	1.68
22	0.890	13.91	1.56
23	0.895	16.24	1.81
Mittelwert	0.914	15.39	1.68

Tabelle 5.6b : Mittelwert, Standardabweichung und relative Standardabweichung der Extinktion bei der Kurzzeitmessung mit einer Lösung von Kobalt-(II)chlorid in 1m-Ammoniumrhodanid

Auswertung bei 500 nm

Es wurde weiterhin untersucht, ob sich ein Trend bei der Standardabweichung für die Spiegel bei beiden Wellenlängen zeigt. Dazu wurden die relativen Standardabweichungen für jeden Spiegel bei beiden Wellenlängen voneinander subtrahiert. Das Ergebnis war eine Reihe stark streuender Werte, die keinen Trend erkennen ließ. Ein Spiegel, der bei 450 nm eine besonders hohe Standardabweichung aufwies, muß diese nicht auch bei 500 nm besitzen.

In der letzten Spalte der Tabelle 5.6a befindet sich der Wert der Standardabweichung in Wellenlängeneinheiten. Die Standardabweichung der Extinktion wurde über die Steigung des Spektrums bei 450 nm (s. Abb. 5.6) in Wellenlängeneinheiten umgerechnet (64.13 nm pro Extinktionseinheit). Bei 450 nm liegt eine Flanke vor, wogegen sich bei 500 nm ein Plateau befindet. Die mittlere Standardabweichung über alle Werte beträgt 0.6 nm. Das Wellenlängeninkrement bei der Messung war 0.946 nm pro Punkt. Die Standardabweichung liegt also deutlich unter 1 Meßpunkt.

Zum Vergleich mit der vorherigen Meßreihe wurden 10 Lösungen von Kobaltchlorid in Rhodanid mit unterschiedlichen Konzentrationen (s. Anhang A5.) bei feststehendem Spiegel, also bei konstanter Wellenlänge, gemessen (s. Kap. 4.5.). Die Meßwellenlänge wurde mit Hilfe eines Handspektroskops auf 500 nm eingestellt. Registriert wurden die Spektren mit dem Programm STFLFIX (s. Kap. 4.2.2.).

Es wurden 1024 Punkte aufgezeichnet, der Punktabstand betrug 64 μ s. Die gesamte Meßzeit ergibt sich somit zu 65.5 ms. In Tabelle 5.7 sind die Mittelwerte der Extinktion, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen aufgeführt.

Ein Vergleich der Mittelwerte, die mit drehender Spiegeltrommel gemessen wurden (aus Tabelle 5.6b), mit den Werten bei feststehendem Spiegel (derselben Lösung) ist in Tabelle 5.8 zusammengestellt. Weiterhin wurden noch die vergleichbaren Werte für die Lösung Nr.9 aus der Tabelle 5.3 aufgeführt.

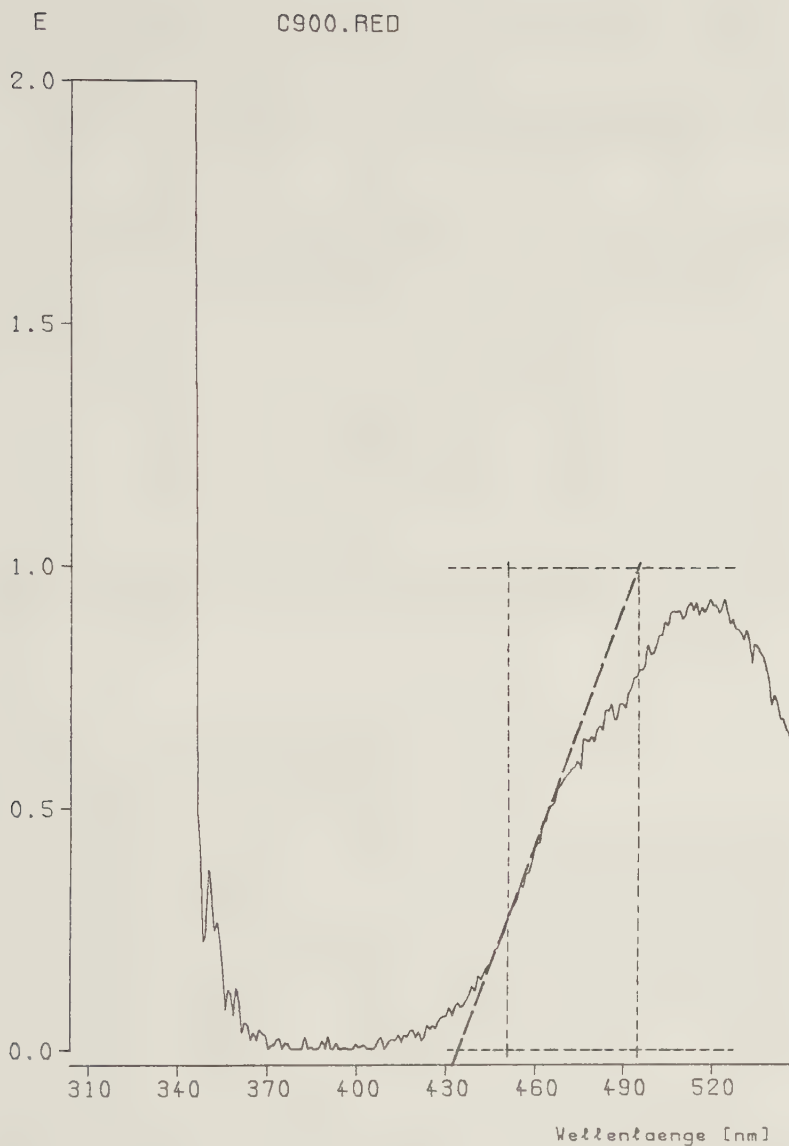


Abb. 5.6 : Berechnung der Steigung der Extinktion bei 450 nm an einem Spektrum von Kobalt(II)chlorid in 1m-Ammonium-Rhodanid-Lösung (s. Text).

Lösung Nr.	Extinktion (Mittelwert)	Standardab- weichung (10^{-3})	relative Standardab- weichung [%]
1	0.105	5.75	5.47
2	0.210	6.41	3.05
3	0.312	7.05	2.26
4	0.415	8.05	1.94
5	0.521	8.81	1.69
6	0.627	10.21	1.63
7	0.729	11.52	1.58
8	0.836	13.00	1.56
9	0.929	13.88	1.50
10	1.046	16.70	1.60

Tabelle 5.7 : Ergebnisse der Messung bei fester Wellenlänge

	feststehender Spiegel	bewegter Spiegel	bewegter Spiegel
Werte aus Tabelle	5.7	5.6b	5.3
Extinktion	0.929	0.914	0.929
Standardabweichung (10^{-3})	13.88	15.39	15.26
relative Standardabw. [%]	1.50	1.68	1.64
Umfang der Stichprobe	1024	1824	24

Tabelle 5.8 : Vergleich der Werte bei feststehendem Spiegel mit den Mittelwerten bei rotierender Spiegeltrommel.

Die Meßwellenlänge war 500 nm.

Die Tabelle 5.8 zeigt, daß die Standardabweichung bei drehenden Spiegeln etwa 10% über der Standardabweichung bei Messungen mit feststehendem Spiegel liegt. Das erhöhte Rauschen ist mit den schon zuvor diskutierten Effekten zu begründen.

Die Auftragung der relativen Standardabweichung gegen die Extinktion ist in Abb. 5.7 dargestellt. Es ergibt sich ein Verlauf, der die von Liekmeier (63) für den vorliegenden Fall aufgestellte Beziehung für die Fehlerfunktion bestätigt:

$$S_E = 0.4343 \cdot (b + \frac{a}{I_o} \cdot 10^E) \quad (5.7)$$

S_E - Extinktionsfehler

I_o - Intensität

a, b - Parameter des linearen Rauschmodells

$$S_I = a + b \cdot I$$

5.5. Messung der Zeit zwischen Start und Stop der Stopped-Flow-Apparatur

Die Stopped-Flow-Apparatur wird pneumatisch betrieben. Ein Stempel schlägt beim Aktivieren des Geräts auf die Kolben der Treibspritzen (s. Kap. 3.2. und Abb. 3.5). Dabei werden die Kolben um eine reproduzierbare Strecke in die Spritzen gedrückt. Die Strecke hängt vom nutzbaren Volumen der Stop-Spritze, also dem für diese Spritze eingestellten Anschlag ab und beträgt 2.5 mm.

Da mit einer Treibspritzenfüllung bis zu 14 Reaktionen nacheinander durchgeführt werden können, wandert der Stempel der pneumatischen Antriebseinheit von "Schuß" zu "Schuß"

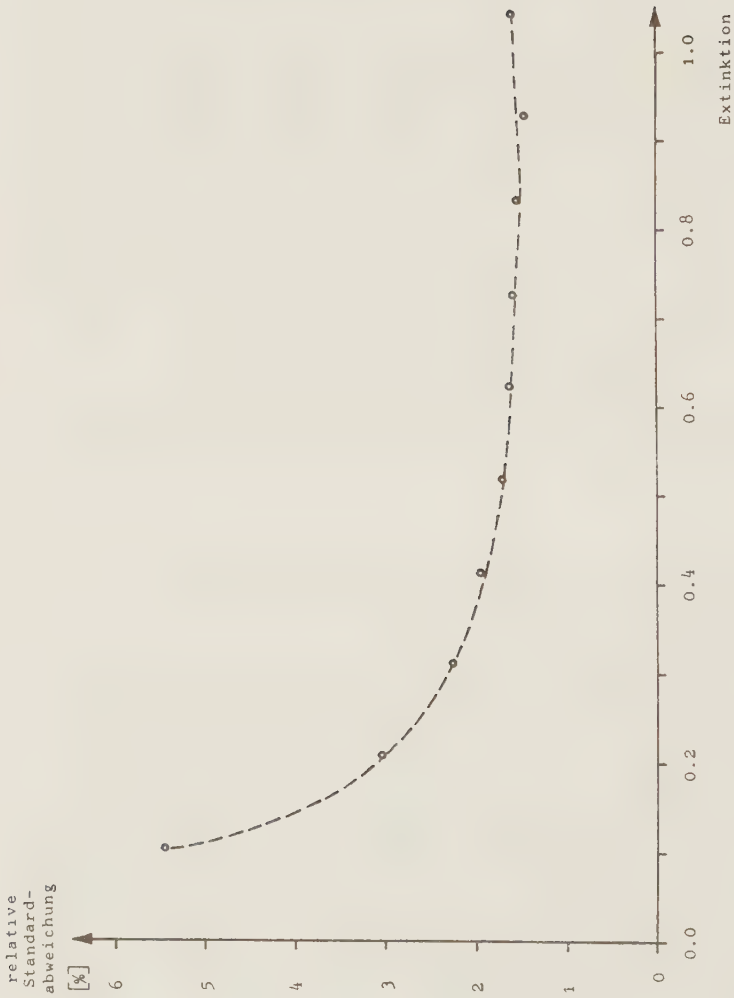


Abb. 5.7 : Relative Standardabweichung bei verschiedenen Extinktionen. Meßreihe mit Kobalt-Rhodanid-Lösungen (s. Anhang A5.), Kurzzeitmessung.

immer weiter aus dem Kolben heraus. Es zeigte sich, daß die Zeit zwischen dem Start der Apparatur bis zum Auslösen des Triggerkontakts durch die Stop-Spritze nicht reproduzierbar ist, sondern von der jeweiligen Ausgangsstellung des Stempels abhängt. Je weiter der Stempel aus dem Kolben kommt, um so kürzer wird diese Zeit.

Um den Zusammenhang von der Kolbenstellung und der Zeitdauer zwischen Start und Stop zu untersuchen, wurde ein Maschinencodeprogramm (TIME) erstellt. Das Programm startet den Kolben und fragt dann zyklisch den Triggerkontakt ab. Die Anzahl der Abfragen bis zum Stop ist ein Maß für die vergangene Zeit. Ein Abfragezyklus dauert $9.25 \mu\text{s}$. Mit diesem Wert wird die Zahl der Zyklen multipliziert, um die Gesamtzeit zu ermitteln.

Die gemessene Zeit zwischen Start und Stop liegt, je nach Kolbenstellung, etwa zwischen 23 und 30 ms bei Verwendung von Wasser in den Spritzen. Der Fehler, der durch den Abfragezyklus von rund $10 \mu\text{s}$ zustandekommt, liegt mit 0.04% weit unter den anderen diese Untersuchung beeinflussenden Fehlern.

Es wurde festgestellt, daß die gemessenen Zeiten linear von der Kolbenstellung abhängen. Es wurden Messungen bei Wassertemperaturen von 17, 19, 21 und 23°C durchgeführt. Eine Abhängigkeit der Meßergebnisse von der Temperatur, also der Viskosität des Wassers, wurde nicht festgestellt.

In Tabelle 5.9 sind die Meßwerte aufgelistet, Abbildung 5.8 stellt die resultierenden Geraden dar.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Zeit zwischen Start und Stop der Apparatur nicht von den Treibspritzen, sondern von der pneumatischen Antriebseinheit herrühren. Um diese Annahme näher zu untersuchen, wurde der Stempel des pneumatischen Antriebs um 8 mm verlängert und erneut eine Meßreihe aufgenommen (s. Tabelle 5.9, rechte Spalte).

Messung Nr.	Zeit bei 17°C [μs]	Zeit bei 19°C [μs]	Zeit bei 21°C [μs]	Zeit bei 23°C [μs]	Zeit bei 23°C [μs] ^{*)}
1	29813	28953	29739	28879	31265
2	28869	28333	29045	28610	30340
3	28555	28055	28388	28092	29720
4	28324	27482	27898	27852	29369
5	27759	27056	27510	27482	28675
6	27186	26659	27047	26834	28287
7	26677	26242	26529	26316	27926
8	26242	25854	26011	25946	27482
9	25909	25401	25641	25428	27019
10	25438	25049	25114	25068	26649
11	24920	24587	24772	24679	26048
12	24439	24152	24161	24189	25539
13	23902	23754	23560	23763	25012
14	23208	23199	23107	23375	24503
a	30098	29266	30002	29457	31358
b	-477.5	-428.0	-490.5	-437.1	-487.4
r	-0.9978	-0.9994	-0.9987	-0.9988	-0.9972

Tabelle 5.9 : Gemessene Zeiten zwischen Start und Stop der Stopped-Flow-Apparatur

Die rechnerische Anpassung von Regressionsgeraden ergab folgende Werte (s.o.) :

a - Achsenabschnitt

b - Steigung

r - Korrelationskoeffizient

^{*)} - Diese Meßreihe wurde mit einem verlängerten Stempel (s. Text) durchgeführt

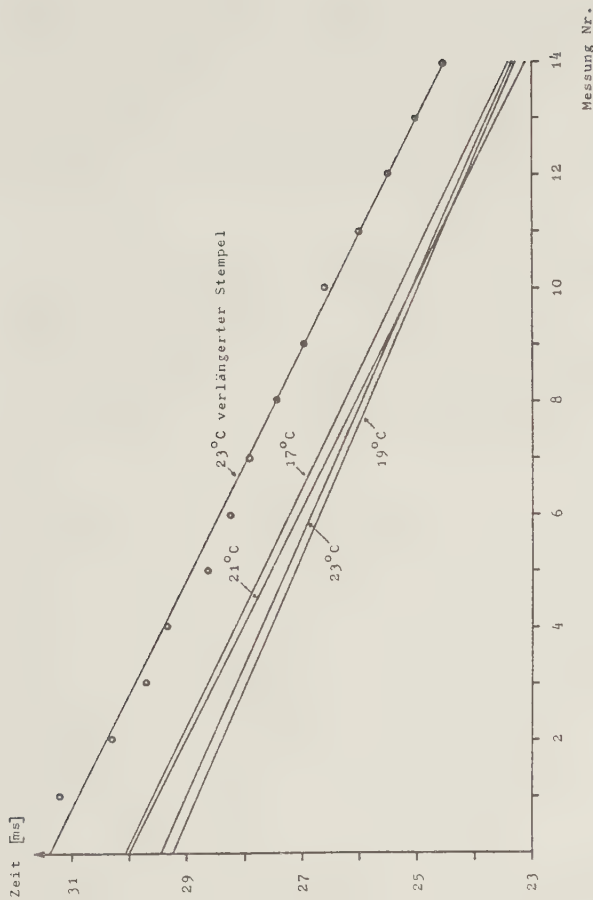


Abb. 5.8 : Zeit zwischen Start und Stop der Stopped-Flow-Apparatur in Abhängigkeit von der Stellung des pneumatischen Stempels. Es wurden Meßreihen mit Wasser unterschiedlicher Temperatur durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die einzelnen Meßpunkte nicht für alle Geraden eingezeichnet; ihr Verhalten entspricht dem der eingezeichneten Punkte.

Alle gemessenen Zeiten lagen durchschnittlich um 1.5 ms über den zuvor gemessenen Werten. Da sich der Stempel in diesem Fall immer um 8 mm tiefer in der pneumatischen Antriebseinheit befand als bei den anderen Meßreihen, paßt das Ergebnis qualitativ zu den bisherigen Erkenntnissen.

Bei den 14 "Schüssen", die mit einer Spritzenfüllung möglich sind, wandert der Kolben um 35 mm aus der Antriebseinheit heraus. Die 35 mm entsprechen einer Zeitänderung von 6.4 ms. Für die 8 mm-Differenz sollte sich die Zeit um 1.46 ms verlängern. Aus den beiden rechten Spalten der Tabelle 5.9 ergibt sich genau dieser Wert als Mittelwert der einzelnen Differenzen (ohne Berücksichtigung des ersten Werts).

Es wurde somit festgestellt, daß die Zeit zwischen dem Start der Stopped-Flow-Apparatur und dem Auslösen des Triggerkontakts (=Stop) allein von der Ausgangsstellung des Kolbens in der pneumatischen Antriebseinheit abhängt. Da die Ausgangsstellung nicht bei jeder Messung gleich ist, darf nur der Triggerkontakt als zeitliche Referenz herangezogen werden, nicht der Startimpuls.

6. Messungen zur Kinetik

Die Reaktion einer wäßrigen Eisen(III)salzlösung mit einer wäßrigen Rhodanidlösung wurde als Testreaktion für die Erfassung und Auswertung der Daten einer Kinetikmessung ausgewählt. Diese Reaktion bietet den Vorteil, daß viele Parameter hinreichend bekannt und beschrieben sind. Dennoch ist der Reaktionsablauf relativ komplex und bietet etliche Variationsmöglichkeiten bei der Versuchsdurchführung. Bei den dazu durchzuführenden Experimenten sollen die Temperatur und die Protonenkonzentration variiert werden.

6.1. Die Eisen-Rhodanid-Reaktion

Die Bildung des Eisen-Rhodanid-Komplexes



fand schon im vorigen Jahrhundert das Interesse der Chemiker. Die Zusammensetzung des gefärbten Komplexes war bis 1941 umstritten. Bent und French (66) sowie Edmonds und Birnbaum (67) untersuchten unabhängig voneinander die Zusammensetzung der gefärbten Komponente. Sie kamen zu dem Schluß, daß es sich bei kleinen Konzentrationen um ein FeSCN^{2+} -Ion handelt. Damit widerlegten sie die lange Zeit vermutete Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ und die 1931 von Schlesinger und Van Valkenburgh (68,69) postulierte Formel $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$.

Frank und Oswalt (70) bestätigten 1947 das Ergebnis von Bent und French und stellten weitere Untersuchungen an. Sie ermittelten die Extinktion des FeSCN^{2+} bei mehreren Wellenlängen mit einem Eisen(III)-Überschuß (1:3 bis 1:27) gegenüber der Rhodanidkonzentration. Sie berechneten die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation des FeSCN^{2+}

und den molaren Extinktionskoeffizienten im Absorptionsmaximum. Weiterhin stellten sie fest, daß bei Rhodanidkonzentrationen größer als 3 mmol/l die Bildung höherer Komplexe vom Typ $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ nicht mehr vernachlässigbar klein ist.

Gould (71), Pochlopek (72) und Carmody (73) bestimmten nach der Methode der kontinuierlichen Variation von Job die Zusammensetzung des gefärbten Komplexes als FeSCN^{2+} .

Betts und Dainton (74) untersuchten 1953 die Reduktion des Fe^{3+} zum Fe^{2+} in stark saurer Lösung und die Komplexbildung in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration. Dabei stellten sie fest, daß die Bildung der höheren Komplexe erst bei Rhodanidkonzentrationen von 0.5 mol/l stattfindet, unterhalb von 0.1 mol/l existieren nur FeSCN^{2+} und $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$.

Laurence (75) bestimmte 1955 die Komplexkonstanten und die Bildungsenthalpie für die Bildung von FeSCN^{2+} und $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ potentiometrisch.

Wendt und Strehlow (76) untersuchten 1962 die Bildung einfacher Komplexe des Eisen(III)-Ions mit verschiedenen Anionen. Die Bildung des Eisen(III)monorhodanato-Komplexes wurde mit der Drucksprungmethode untersucht und die Komplexkonstante ermittelt.

Itabashi (77) untersuchte 1984 die Oxidation des Rhodanidions durch das Eisen(III)-Ion voltammetrisch und spektroskopisch. Die Photolyse des FeSCN^{2+} zu Fe^{2+} beschrieb Ellis (78).

Die Untersuchung der Kinetik der Eisen-Rhodanid-Reaktion wurde erstmals 1940 von Chance (79) durchgeführt. Eine ausführliche Untersuchung mit verbesserten Geräten und Methoden erfolgte durch Below et. al. (80) im Jahr 1957. Sie entwickelten eine Vorrichtung zum schnellen Mischen der Komponenten und registrierten den Reaktionsverlauf bei konstanter Wellenlänge durch Fotografieren vom Oszilloskop. Die

Auswertung der gewonnenen Ergebnisse führte zu einer Reihe kinetischer und thermodynamischer Daten (s. Kap. 6.4.1. und 6.4.2.).

Goodall et al. (35) untersuchten die Kinetik durch Störung des Gleichgewichts mit dem Temperatursprungverfahren und der Blitzlichtphotolyse. Sie bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten für beide Teilreaktionen (s. Gleichung 6.2 und 6.6).

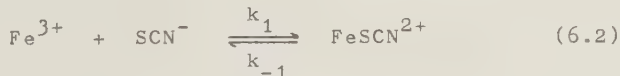
Funahashi, Adachi und Tanaka (81) bestimmten 1972 mit der Stopped-Flow-Technik die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des Eisen(III)-Ions mit verschiedenen Liganden und stellten die Ergebnisse der Messung mit dem Rhodanid-Ion den Messungen von Wendt (76) und Below (80) gegenüber.

Mieling und Pardue (82) arbeiteten 1978 auch mit der Stopped-Flow-Technik und bestimmten neben den Geschwindigkeitskonstanten auch noch thermodynamische Daten.

Trimm, Ushio und Patel (36) untersuchten die Eisen-Rhodanid-Reaktion 1981 mit einer Stopped-Flow-Apparatur und zusätzlich nach der Temperatursprungmethode. Sie erhielten bei beiden Methoden übereinstimmende Ergebnisse.

6.2. Kinetik der Eisen-Rhodanid-Reaktion

Das Eisen(III)-Ion reagiert mit dem Rhodanid-Anion in wäßriger Lösung reversibel:



$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_g [\text{SCN}^-]_g}{[\text{FeSCN}^{2+}]_g} = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (6.3)$$

Das Eisen(III)-Ion ist in wäßriger Lösung mit 6 Molekülen Wasser koordiniert und liegt als $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ vor. Sobald andere Substituenten eingeführt werden (OH^- , SCN^-), wird die Anzahl der H_2O -Liganden entsprechend verringert. Der Einfachheit halber werden die H_2O -Liganden im folgenden Text nicht mit aufgeführt.

Sofern die Eisen(III)-Lösung im Überschuß vorliegt und die Rhodanidkonzentration klein ist ($< 3 \text{ mmol/l}$ - s. Kap. 6.1.), führt die Reaktion fast ausschließlich zum FeSCN^{2+} . $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ und höhere Komplexe $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ werden nur in geringen Mengen gebildet (70,74).

Das Fe^{3+} -Ion reagiert auch mit dem Wasser:



$$K_h = \frac{[\text{FeOH}^{2+}]_g [\text{H}^+]_g}{[\text{Fe}^{3+}]_g} \quad (6.5)$$

Diese Reaktion ist sehr schnell gegenüber der Reaktion von Gleichung 6.2, so daß praktisch zu jedem Zeitpunkt Gleichgewicht vorliegt.

Durch das Angebot an FeOH^{2+} ist für das Rhodanid-Ion ein zweiter Reaktionsweg möglich:



Wie aus Gleichung 6.5 zu ersehen ist, hängt das Verhältnis der gebildeten Rhodanid- und Hydroxokomplexe vom pH-Wert ab. Die Konzentration des reaktiveren FeOH^{2+} nimmt mit steigender Protonenkonzentration ab. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_o für die gesamte Reaktion ändert sich folglich mit dem pH-Wert.

Für die Hinreaktion ergibt sich aus den Gleichungen 6.3 und 6.5 :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} \right)_b &= k_1 \cdot [\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-] + k_2 \cdot [\text{FeOH}^{2+}] [\text{SCN}^-] \\ &= k_1 \cdot [\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-] + k_2 \cdot K_h \cdot [\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-] / [\text{H}^+] \\ &= (k_1 + k_2 \cdot K_h / [\text{H}^+]) [\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-] \end{aligned} \quad (6.7)$$

Index b : Bildung

Da die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und die Rückreaktion über die Gleichgewichtskonstante K_d (s. Gleichung 6.3) verknüpft sind, ergibt sich für die Rückreaktion:

$$\left(\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} \right)_z = - K_d \cdot (k_1 + k_2 \cdot K_h / [\text{H}^+]) [\text{FeSCN}^{2+}] \quad (6.8)$$

Index z : Zerfall

Die gesamte Reaktion wird somit beschrieben durch:

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot K_h / [\text{H}^+]) \cdot ([\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-] - K_d \cdot [\text{FeSCN}^{2+}]) \quad (6.9)$$

Um die Reaktionsgleichung weiter zu vereinfachen, ist es erforderlich, statt der aktuellen Konzentration mit den Gleichgewichtskonzentrationen und dem Abstand vom Gleichgewicht (x) zu arbeiten:

$$x_f = [\text{FeSCN}^{2+}]_g - [\text{FeSCN}^{2+}] \quad (6.10)$$

$$x_s = [\text{SCN}^-] - [\text{SCN}^-]_g \quad (6.11)$$

$$x = x_s = -x_f$$

Index g : Gleichgewichtskonzentration

Wenn die Eisenkonzentration sehr viel größer als die Rhodanidkonzentration ist (s. Kap. 6.3.), dann ist bei der Reaktion der Verbrauch an Fe^{3+} gering im Verhältnis zur eingesetzten Menge. Die Eisenkonzentration kann dann in guter Näherung als stationär angesehen werden. Das führt zu einer Vereinfachung der Reaktionsgleichung:

$$[\text{Fe}^{3+}] \approx [\text{Fe}^{3+}]_g \approx c_o(\text{Fe}^{3+}) \quad (6.12)$$

Der Reaktionsverlauf läßt sich unter Verwendung von Gleichung 6.3 folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d([\text{FeSCN}^{2+}] - [\text{FeSCN}^{2+}]_g)}{dt} \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= (k_1 + k_2 \cdot K_h / [\text{H}^+]) (c_o \cdot ([\text{SCN}^-]_g + x) - K_d \cdot ([\text{FeSCN}^{2+}]_g - x)) \\ &= (k_1 + k_2 \cdot K_h / [\text{H}^+]) ([\text{FeSCN}^{2+}]_g \cdot K_d + c_o \cdot x - [\text{FeSCN}^{2+}]_g \cdot K_d + K_d \cdot x) \end{aligned}$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot K_h / [\text{H}^+]) (c_o + K_d) \cdot x \quad (6.14)$$

Diese Gleichung beschreibt eine Reaktion erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k_o für die gesamte Reaktion:

$$k_o = k_1 \cdot c_o + k_{-1} + k_2 \cdot K_h \cdot (K_d + c_o) / [H^+] \quad (6.15)$$

Durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_o bei mehreren pH-Werten lassen sich die Werte für k_1 , k_{-1} und k_2 berechnen. Die Konstanten K_h und K_d sind bekannt (s. Kap. 6.4.1.).

6.3. Durchführung der Reaktion

Zur Untersuchung der Eisen-Rhodanid-Reaktion wurde das schon beschriebene System (s. Kap. 3.) aus Stopped-Flow-Apparatur und Rapiidspektrometer verwendet. Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe. Ein Thermostat sorgte für eine konstante Temperatur in der Küvette und in den Treibspritzen (drive-syringe). Die Reaktionslösungen wurden ca. 5 Minuten vor dem Einfüllen in die Treibspritzen im Wasserbad des Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die verwendete Küvette hat eine Schichtdicke von 20 mm und ein Volumen von 20 μ l. Pro Substanz wurden 156 μ l durch die Küvette "geschossen", um das System vor der Messung gründlich zu spülen (s. Kap. 3.2.).

Der Ventilblock der Stopped-Flow-Apparatur besteht aus inertem Kunststoff (KEL-F). Die Hähne des Ventilblocks (s. Kap. 3.2.) bestehen aus rostfreiem Stahl, besitzen aber Druckscheiben (Federringe) aus normalem Stahl, da nur dieser federt. Wenn die Apparatur längere Zeit für wäßrige Lösungen verwendet wird, setzen diese Scheiben Rost an. Sobald eine

saure Lösung eingefüllt wird, lösen sich kleine Rostmengen und es entstehen Eisenionen, die bei der vorliegenden Reaktion sofort mit dem angebotenen Rhodanid reagieren. Somit kommt das Reaktionsgemisch schon gefärbt in der Küvette an, und es kann keine Reaktion mehr beobachtet werden. Es war daher erforderlich den Ventilblock vor jedem Meßzyklus zu zerlegen, zu reinigen und die Druckscheiben auszutauschen.

Auf den Einsatz von Federringen aus nichtrostendem Material (z.B. Federbronzen) wurde verzichtet, da die Beschaffung und Bearbeitung des geeigneten Materials einen höheren Aufwand bedeutet hätte als die oben beschriebene Reinigung des Systems.

Die Lösungen der Reaktanden wurden in Anlehnung an die Vorschrift der "NL-teaching-series" (83) hergestellt. Es wurden 7 Lösungen von Eisenammoniumsulfat in Perchlorsäure mit unterschiedlichen pH-Werten hergestellt. Um vergleichbare Meßbedingungen zu erhalten, wurde die Ionenstärke auf 0.4 mol/l eingestellt. Die durch den unterschiedlichen Perchlorsäureanteil differierenden Ionenstärken wurden durch eine entsprechende Zugabe von Natriumperchlorat ausgeglichen (s. Anhang A5.). Die Konzentration der Eisen(III)-Ionen betrug in allen Lösungen 2 mmol/l.

Für die Reaktion mit diesen Eisenlösungen wurde eine Kaliumrhodanidlösung mit einer Konzentration von 0.2 mmol/l hergestellt. Durch das Verhältnis der Konzentrationen beider Reaktanden von 1:10 wird bewirkt, daß die Reaktion nach 1. Ordnung abläuft ("quasi- 1. Ordnung").

Das Gitter im Spektrometer wurde so eingestellt, daß der Spektralbereich von ca. 320 bis 560 nm nutzbar war (Position 2.5⁰). Das Absorptionsmaximum des Rhodanid-Komplexes liegt bei 460 nm (s. Abb. 6.1).

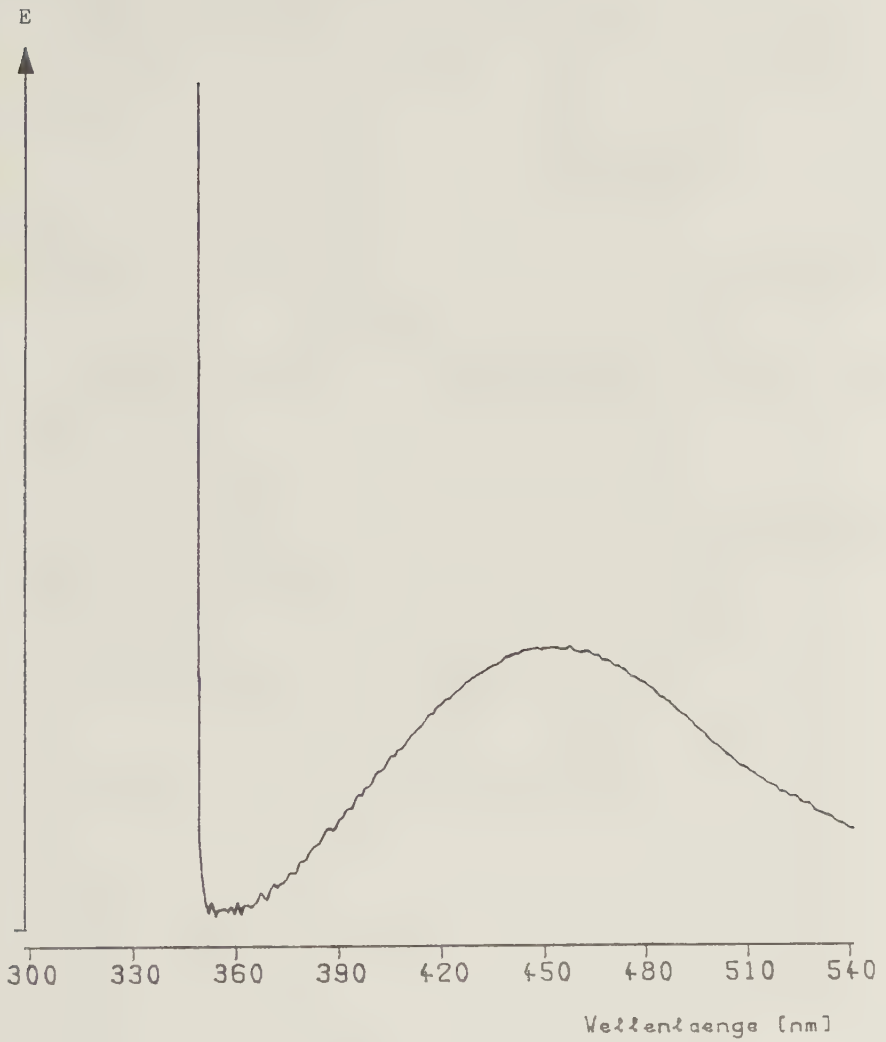


Abb. 6.1 : Absorptionsspektrum des Eisenmonorhodanato-
komplexes

Mit einer Quecksilberlampe wurde 2 h nach dem Einschalten der Geräte eine Kalibrierung der Wellenlängenskala durchgeführt (s. Kap. 4.2.1. und 4.4.1.). Dabei ergaben sich folgende Daten:

Startwellenlänge	298.7 nm
Endwellenlänge	542.3 nm
Wellenlängeninkrement	0.9517 nm

Für die Messungen wurden die folgenden weiteren Parameter festgelegt:

Zahl der registrierten Spektren:	76
Dauer des Spektrenzyklus	: 6.25 ms (160 Hz)
Abstand der Meßpunkte	: 20 μ s (0.9517 nm)

Mit dem Programm REFNEU wurden 24 Referenzspektren (s. Kap. 4.2.1.) mit einer Vergleichslösung gemessen und zum PDP-Rechner übertragen. Als Vergleichslösung diente eine Eisen-(III)-Lösung, die die gleiche Eisenkonzentration besaß wie die abreagierte Lösung. Es wurde also berücksichtigt, daß 10% der Eisenionen als Reaktionspartner verbraucht werden und durch das Zusammenführen von 2 Komponenten eine Verdünnung auf 50% eintritt.

Mit dem Programm STFL1 wurde die Reaktion aller 7 Lösungen bei 4 verschiedenen Temperaturen (19, 21, 23 und 25° C) registriert (s. Kap. 4.2.2.). Dazu wurden die vortemperierten Lösungen in die Treibspritzen eingefüllt und die Stopped-Flow-Apparatur mehrfach von Hand gestartet, bis der Signalverlauf auf dem Transientenrecorder reproduzierbar war und sich keine Luftblasen mehr in der Küvette befanden.¹⁾

1) Obwohl entgaste Lösungen eingesetzt wurden, traten durch das Nachfüllen der Lösungen immer wieder Luftblasen im System auf. Sobald eine Luftblase in die Küvette gelangt, stört sie die Transmission erheblich. Durch wiederholtes Starten der Apparatur kann die Blase wieder entfernt werden.

6.4. Auswertung der Reaktion

Aus den gemessenen Spektren und den Referenzspektren wurden die Extinktionsverläufe berechnet (s. Kap. 4.4.2.) und abgespeichert. In Abb. 6.2 ist eine Spektrenfolge dreidimensional dargestellt.

Mit dem Programm MEORD (s. Kap. 4.4.3.) wurde bei 460 nm eine Auswertung des Reaktionsverlaufs vorgenommen. Der exponentielle Reaktionsverlauf, der in Abb. 6.3 dargestellt ist, wurde durch Logarithmieren linearisiert. Dem so erhaltenen Datensatz wurde dann eine Regressionsgerade angepaßt.

Die iterative Bestimmung des Regressionskoeffizienten wird bis zu einem Zeitpunkt durchgeführt, an dem das in Kapitel 4.4.3. beschriebene Abbruchkriterium (stark anwachsendes Rauschen) erfüllt ist.

Es ist erforderlich, die Regression an einem geeigneten Punkt abzubrechen, da gegen Ende der Reaktion immer kleiner werdende Konzentrationen voneinander subtrahiert und die Differenzen dann logarithmiert werden. Dieses führt zu stark schwankenden Werten, die für eine Auswertung ungeeignet sind. Der Zeitpunkt für das Beenden der Regression muß einerseits so gewählt werden, daß eine möglichst große Punktzahl berücksichtigt wird, um die Genauigkeit zu verbessern. Andererseits dürfen Anteile des stark schwankenden Bereichs nicht berücksichtigt werden, da sie das Ergebnis verfälschen.

Der in Kapitel 4.4.3. vorgestellte Algorithmus berücksichtigt beide Gesichtspunkte. In Abb. 6.4 sind zwei linearisierte Reaktionsverläufe dargestellt. Beide laufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab. Bei der Darstellung 6.4a liegt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit vor, und der Abbruch der Regression hat früher zu erfolgen als bei Abb. 6.4b. Bei dieser Darstellung ist noch gegen Ende ein relativ gering schwankender Verlauf zu erkennen.

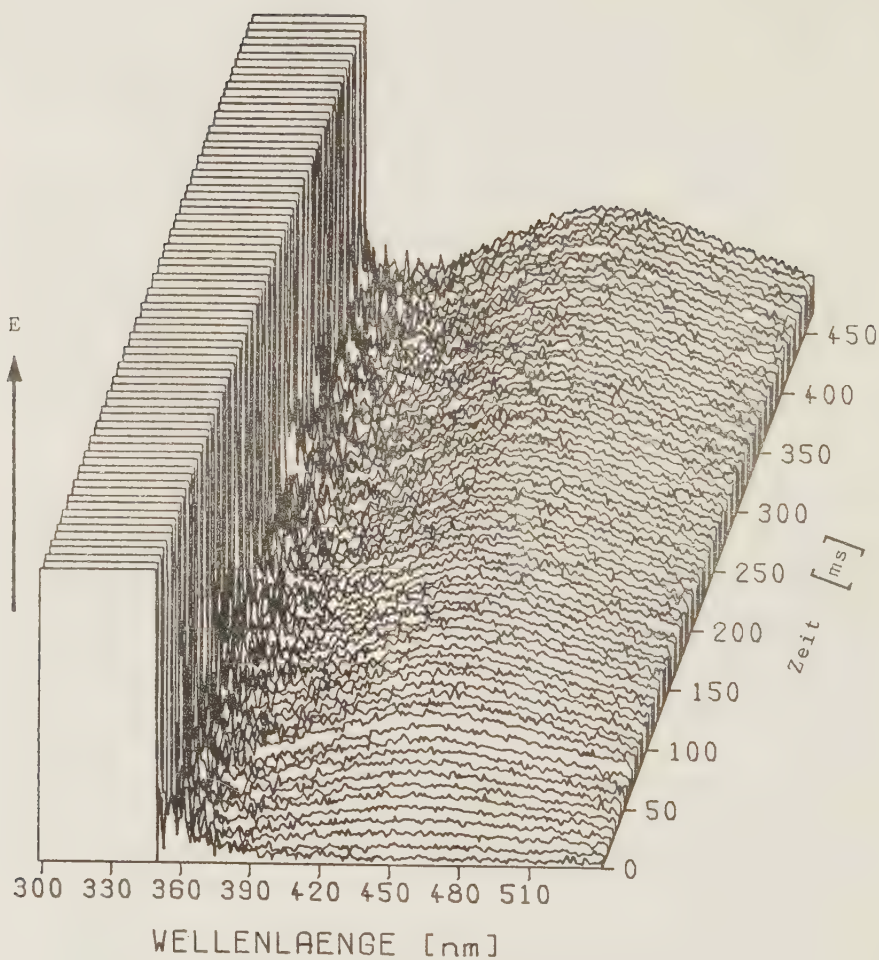


Abb. 6.2 : Darstellung des Reaktionsverlaufs der Eisen-Rhodanid-Reaktion als Funktion der Zeit
(Messung bei 21°C und pH = 1.88)

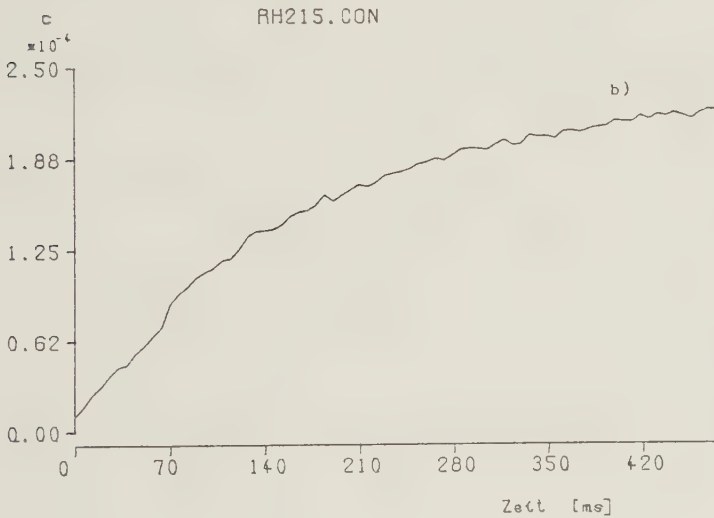
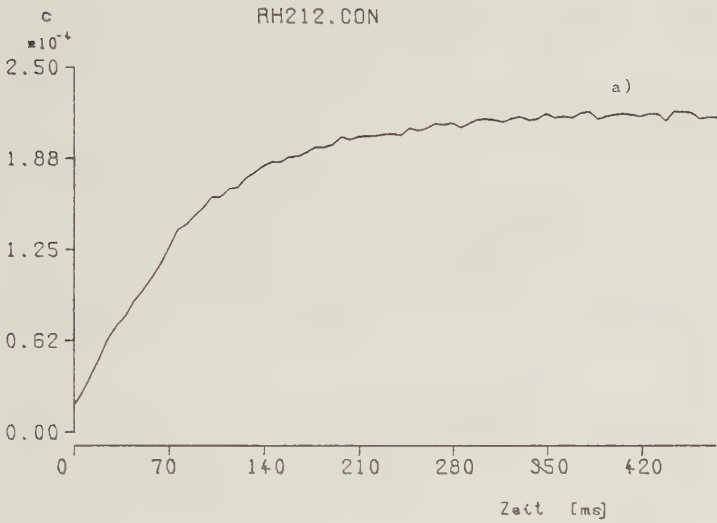
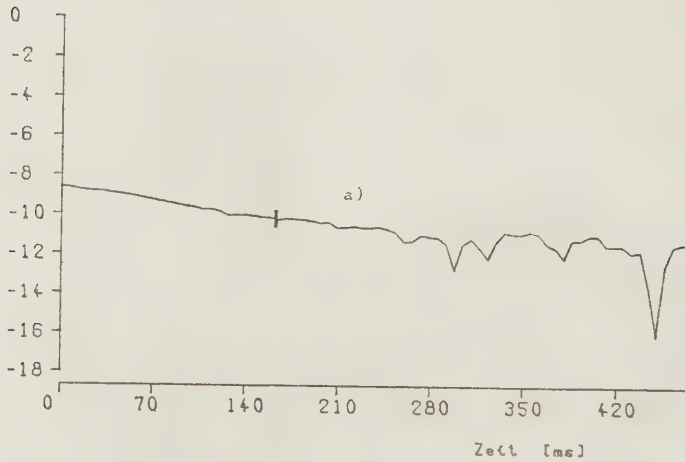


Abb. 6.3 : Konzentrations-Zeit-Beziehung für die gefärbte Komponente der Eisen-Rhodanid-Reaktion
Bedingungen: a) 21°C $\text{pH} = 1.88$
 b) 21°C $\text{pH} = 1.60$

$\ln(c)$ 460 nm RH212.RED



$\ln(c)$ 460 nm RH215.RED

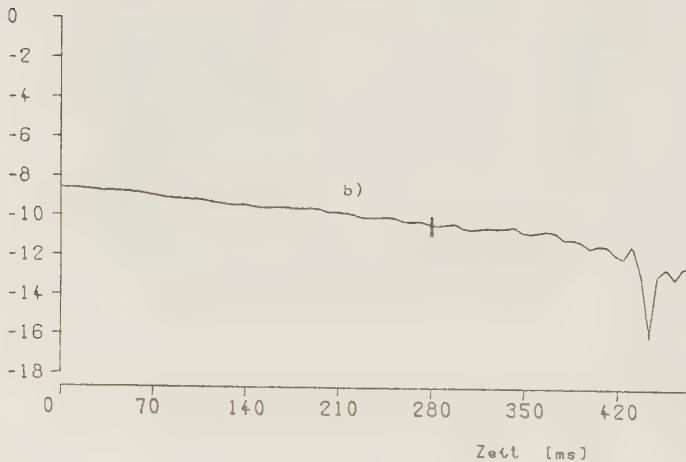


Abb. 6.4 : Auswertung der Eisen-Rhodanid-Reaktion nach 1. Ordnung mit dem Programm MEORD.

Bedingungen:

a) 21°C pH = 1.88 $t_{\text{end}} = 156.25 \text{ ms}$
b) 21°C pH = 1.60 $t_{\text{end}} = 281.25 \text{ ms}$

Das auf diese Weise erzielbare Ergebnis ist in einigen Fällen nicht optimal. Der Algorithmus bricht die Regression bei größeren kurzzeitigen Abweichungen von der approximierten Geraden ab. Andererseits kann sich der Algorithmus bei langsam steigenden Abweichungen von der Geraden in den schwankenden Bereich hineinbewegen, da er sich in begrenztem Maße an ein steigendes Rauschen anpassen kann.

Es wurde nach etlichen Untersuchungen für nicht sinnvoll angesehen, den Algorithmus weiter zu optimieren, da der Aufwand dafür nicht im Verhältnis zum erzielbaren Erfolg steht.

Viel wirkungsvoller ist in kritischen Fällen das rein visuelle Auswerten des linearisierten Reaktionsverlaufs. Dazu wird der Reaktionsverlauf geplottet (Programm MEAUSW zum platzsparenden Auftragen beliebig vieler Abläufe) und der Zeitpunkt für den Abbruch der Regression visuell bestimmt. Es ist relativ einfach, den Endzeitpunkt in dieser Weise abzuschätzen. Bis zum so ermittelten Endzeitpunkt wird mit dem Programm MEORD eine neue Regression durchgeführt.

Eine nichtlineare Auswertung, d.h. die Anpassung des Reaktionsverlaufs an eine Exponentialkurve, bietet den Vorteil, daß die starken Abweichungen, die am Ende des linearisierten Verlaufs zu sehen sind, nicht auftreten. Dieses Verfahren wird im Anhang (s. A6.) kurz vorgestellt.

Die linearisierte Bearbeitung des Reaktionsverlaufs bietet gegenüber einer exponentiellen Auswertung den Vorteil, daß eine visuelle Kontrolle des Erfolgs und ein manuelles Eingreifen möglich sind. Außerdem wird der stark schwankende Bereich des logarithmierten Konzentrationsverlaufs für die Auswertung nicht verwendet, da dort die Reaktion bereits beendet oder fast beendet ist. Der Informationsgehalt dieses Bereichs ist folglich relativ gering. Im ausgewerteten Bereich machen sich die Schwankungen noch nicht so extrem bemerkbar.

Die logarithmische Auswertung ist weiterhin wesentlich weniger aufwendig als die Anwendung des exponentiellen Modells. Die Lösung beim exponentiellen Regressionsverfahren wird durch eine Iteration gefunden. Diese Iteration ist ein besonders kritischer Punkt, da die Zielfunktion so verläuft, daß viele Iterationsverfahren versagen.

Die exponentielle Regression mit einem für die NMR-Spektroskopie erstellten Programm¹⁾ war nach einer Anpassung des Programms auch mit den Daten der Rapidspektroskopie möglich.

Die Resultate dieser Auswertung sind im Anhang (A6.) aufgeführt.

6.4.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Abb. 6.4 zeigt die linearisierte Darstellung für zwei Reaktionsabläufe. Die Auswertung der Daten erfolgte bei Abb. 6.4a bis zum Zeitpunkt 156.25 ms, bei Abb. 6.4b bis zum Zeitpunkt 281.25 ms. Aus der Steigung der Geraden wurde die Geschwindigkeitskonstante k_0 ermittelt (s.u.).

In Tabelle 6.1 sind alle wichtigen Daten der Auswertung aufgeführt. Der in der Tabelle angegebene Endzeitpunkt ist der Zeitpunkt der Reaktion, bei dem die Geradenanpassung abgebrochen wurde. Der Regressionskoeffizient ist die Geschwindigkeitskonstante k_0 (s.o.). Die Standardabweichung s_k des Regressionskoeffizienten k_0 ist in der letzten Spalte aufgeführt.

1) Herrn Dr. W. Dietrich danke ich für die Unterstützung bei der Erprobung der exponentiellen Regression.

T [°C]	pH	$1/[H^+]$ [1/mol]	t_{end} [ms]	k_o [1/s]	s_k [1000/s]
19	1.93	85	106.25	10.20	31.5
19	1.88	76	118.75	9.72	52.6
19	1.78	60	256.25	7.76	7.9
19	1.72	52	175.00	6.79	16.2
19	1.60	40	206.25	5.45	11.8
19	1.53	34	293.75	4.75	4.7
19	1.40	25	293.75	3.69	6.1
21	1.93	85	168.75	12.46	34.6
21	1.88	76	156.25	11.17	33.4
21	1.78	60	212.50	9.05	11.4
21	1.72	52	256.25	7.98	12.2
21	1.60	40	281.25	6.40	8.0
21	1.53	34	293.75	5.50	10.9
21	1.40	25	300.00	4.50	5.9
23	1.93	85	87.50	13.76	36.7
23	1.88	76	75.00	12.89	41.2
23	1.78	60	200.00	10.67	26.7
23	1.72	52	193.75	9.34	13.4
23	1.60	40	287.50	7.25	12.7
23	1.53	34	437.50	6.27	10.8
23	1.40	25	306.25	4.79	5.2
25	1.93	85	106.25	16.76	73.2
25	1.88	76	168.75	14.75	41.0
25	1.78	60	218.75	12.73	34.2
25	1.72	52	200.00	10.84	27.6
25	1.60	40	100.00	8.57	27.7
25	1.53	34	462.50	6.91	10.4
25	1.40	25	462.50	6.04	11.6

Tabelle 6.1 : Ergebnisse der 28 Einzelmessungen der Reaktion zum Eisenmonorhodanatokomplex (s. Text).

- t_{end} - Zeitpunkt bis zu dem die lineare Regression durchgeführt wurde
- k_o - Geschwindigkeitskonstante für die gesamte Reaktion
- s_k - Standardabweichung von k_o

Die Variation des pH-Werts bei den Reaktionslösungen war erforderlich, um die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen berechnen zu können. Der pH-Wert beeinflusst den Anteil des mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 gebildeten $\text{Fe}(\text{OH})\text{SCN}^+$ (s. Gl. 6.6). Eine Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_o gegen die reziproke Protonenkonzentration ergibt mit dem Parameter Temperatur mit sehr guter Anpassung eine Gerade, wie Gleichung 6.15 fordert.

Aus den Parametern dieser Gerade lassen sich die Konstanten k_1 , k_{-1} , und k_2 wie folgt bestimmen.

In Abb. 6.5 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_o in Abhängigkeit von der reziproken Protonenkonzentration für die 4 Temperaturen, bei denen die Messungen vorgenommen wurden, aufgetragen. Die Auswertung der Geradenparameter über eine lineare Regression führt mit Gleichung 6.15 zu einer Gleichung folgenden Typs:

$$k_o = a + b \cdot 1/[\text{H}^+] \quad (6.15a)$$

$$\text{mit } a = k_1 \cdot c_o + k_{-1}$$

$$b = k_2 \cdot K_h \cdot (K_d + c_o)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 lassen sich durch Koeffizientenvergleich mit Gleichung 6.15 und durch Verwendung von Gleichung 6.3 ermitteln:

$$k_1 = \frac{a}{K_d + c_o} \quad (6.16)$$

$$k_2 = \frac{b}{K_h \cdot (K_d + c_o)} \quad (6.17)$$

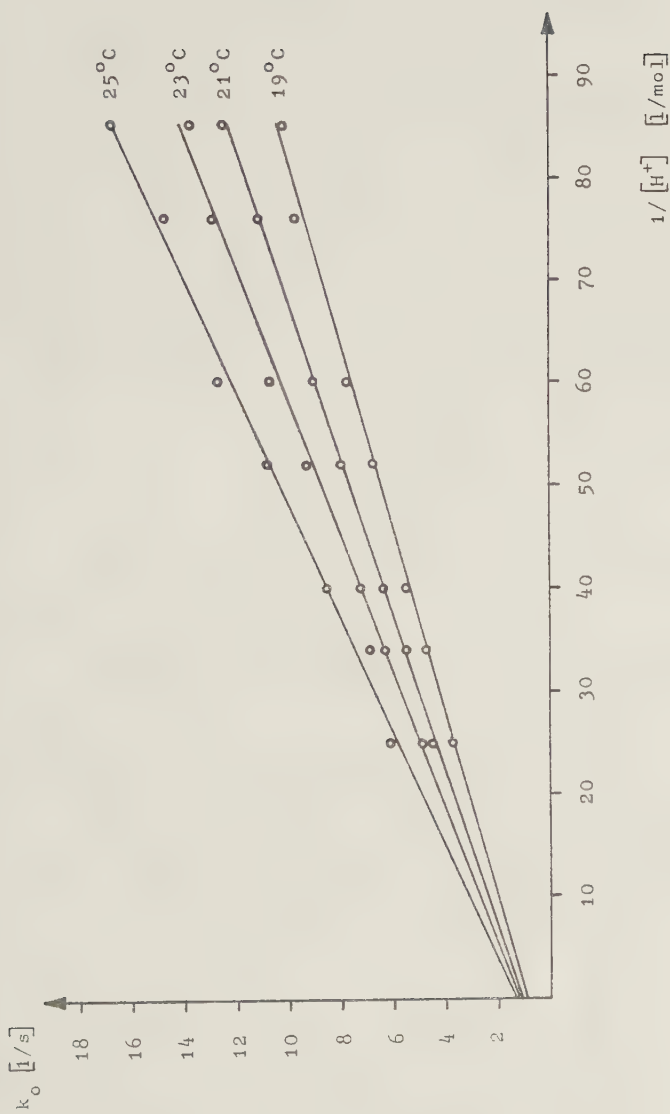


Abb. 6.5 : Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_0 von der reziproken Protonenkonzentration im Reaktionsgemisch.

Da sich die Fe^{3+} -Konzentration während der Reaktion nur geringfügig verändert, kann in Gl. 6.16 und 6.17 die Startkonzentration ($c_0 = 2 \text{ mmol/l}$) eingesetzt werden.

Die Komplexkonstanten K_d und K_h sind bekannt. Eine ausführliche Untersuchung der Bildung von Eisen-Komplexen stammt von Rabinowitch und Stockmayer (84). Eine Sammlung von Werten für die Komplexkonstanten K_h und K_d befindet sich in Tabelle 6.2. In Abb. 6.6 und 6.7 sind die Komplexkonstanten K_d und K_h verschiedener Autoren bei 25°C gegen die eingesetzte Ionenstärke aufgetragen. Neben den gemessenen Komplexkonstanten der verschiedenen Autoren sind in Tabelle 6.2a auch die nach der Beziehung von Laurence (Gleichung 6.18) berechneten Komplexkonstanten für die Reaktion zum Monorhodanatokomplex für 25°C bei verschiedenen Ionenstärken aufgeführt.

$$\lg K_d(\mu) = \lg K_d(\mu=0) - \frac{A \cdot \mu^{0.5}}{1 + B \mu^{0.5}} + C \cdot \mu \quad (6.18)$$

mit $A = 3$, $B = 1.7$, $C = 0.148$ und $K_d(\mu=0) = 1070 \text{ mol/l}$

Da die Komplexkonstanten von der Temperatur abhängig sind, ist eine Korrektur auf die aktuelle Meßtemperatur erforderlich.

Sapieszko (88) hat die Komplexkonstante K_h für die Bildung des Eisenmonohydroxokomplexes für unterschiedliche Ionenstärken bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die van't Hoff-Beziehung (Gl. 6.19 - 6.20) linear darstellen:

$$\frac{d \ln K_h}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6.19)$$

$$\text{bzw. } \ln K_h = -E_a/(R \cdot T) + A \quad (6.20)$$

$1/K_d$ [l/mol]	K_d [mmol/l]	μ [mol/l]	$1/K_d$ (ber.) [l/mol]	Autor / Literatur	
236	4.2	0.128	240	Frank, Oswalt	(70)
145	6.9	0.4	149	"NL"	(83)
146	6.9	0.4	149	Below et al.	(80)
138	7.2	0.5	138	Frank, Oswalt	(70)
139	7.2	0.5	138	Laurence	(75)
146	6.9	0.5	138	Lister, Rivington	(85)
120	8.3	1.0	116	Mac Donald, Mitchell	(86)
127	7.9	1.0	116	Edmonds, Birnbaum	(67)
114	8.8	1.28	114	Betts, Dainton	(74)
115	8.7	1.8	117	Mac Donald, Mitchell	(86)

Tabelle 6.2a : Komplexkonstanten für den Eisenmono-rhodanatokomplex bei 25°C.

Die Daten in der 4. Spalte wurden nach der Gleichung von Laurence (75) berechnet (s. Text).

μ - Ionenstärke

K_h [mmol/l]	μ [mol/l]	Autor Literatur	
2.89	0.1	Milburn, Vosburgh	(87)
2.46	0.1	Sapieszko et al.	(88)
2.05	0.4	Below et al.	(80)
2.10	0.4	Sidall, Vosburgh	(89)
1.58	0.5	Wilson, Taube	(90)
1.75	0.5	Sapieszko et al.	(88)
1.80	0.6	Sidall, Vosburgh	(89)
1.47	1.0	Sapieszko et al.	(88)
1.64	1.0	Milburn	(91)
1.16	2.67	Sapieszko et al.	(88)

Tabelle 6.2b : Komplexkonstanten für den Eisenmonohydroxokomplex bei 25°C.

μ - Ionenstärke

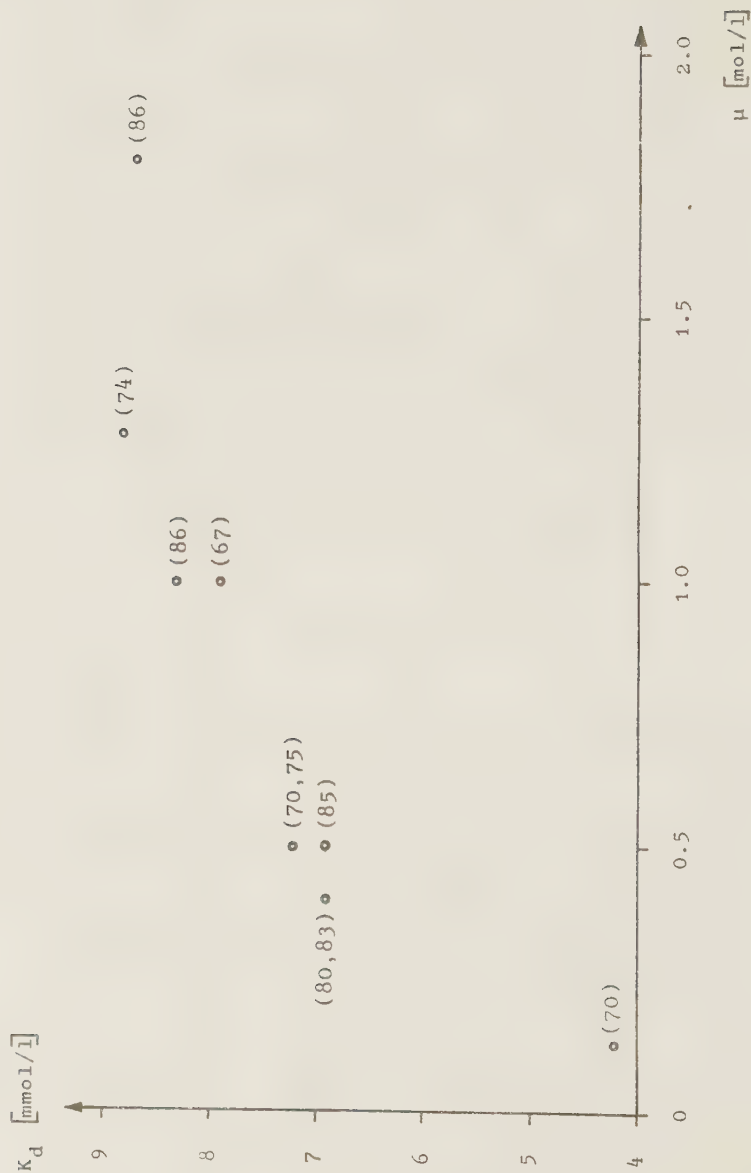


Abb. 6.6 : Komplexkonstanten für den Eisenmonorhodanato-
komplex bei 25 °C und unterschiedlichen Ionen-
stärken μ (s. Tab. 6.2a)
(Literaturstelle in Klammern)



Abb. 6.7 : Komplexbildungskonstanten für den Eisenmonohydroxokomplex bei 25°C und unterschiedlichen Ionenstärken μ (s. Tab. 6.2b) (Literaturstelle in Klammern)

Die Komplexkonstanten K_h für die Ionenstärken $\mu = 1.0$, 0.5 und 0.1 mol/l wurden in Abb. 6.8 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Abbildung und auch aus den Ergebnissen einer linearen Regression (s. Tab. 6.3) ist zu erkennen, daß die Steigung bei allen drei Ionenstärken sehr ähnlich ist. Die Regressionskoeffizienten bei $\mu = 0.5$ und $\mu = 0.1$ mol/l sind fast gleich groß.

Da die Messungen in dieser Arbeit bei $\mu = 0.4$ mol/l vorgenommen worden sind, wurde für die Steigung der Wert $E_a/R = -4270$ K verwendet. Die zugehörige Komplexkonstante K_h wird in der Literatur (80,83) angegeben mit:

$$K_h = 2.05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l bei } 25^\circ\text{C; Ionenstärke} = 0.4 \text{ mol/l}$$

Durch den bekannten Punkt K_h wurde eine Gerade mit der oben angegebenen Steigung gelegt. Damit ließen sich die Komplexkonstanten für die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen (bei $\mu = 0.4$ mol/l) ermitteln. Die Werte sind in Tabelle 6.3b aufgeführt.

Eine Umrechnung der Komplexkonstante K_d ist etwas problematischer, da ihre Temperaturabhängigkeit bisher nur von Betts (74) - und auch nur bei einer Ionenstärke von 1.28 mol/l - bestimmt worden ist. Aus den Komplexkonstanten (s. Tab. 6.4a) wurde nach van't Hoff (wie im vorigen Fall) eine Steigung ermittelt. Unter der Annahme, daß die Steigung bei der Ionenstärke von 0.4 mol/l genauso groß ist, wie die von Betts ermittelte, wurde wiederum eine Parallele durch einen aus der Literatur (80,83) bekannten Punkt:

$$K_d = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l bei } 25^\circ\text{C; Ionenstärke} = 0.4 \text{ mol/l}$$

gelegt. Die für die 4 Meßtemperaturen berechneten K_d -Werte sind in Tab. 6.4b aufgeführt.

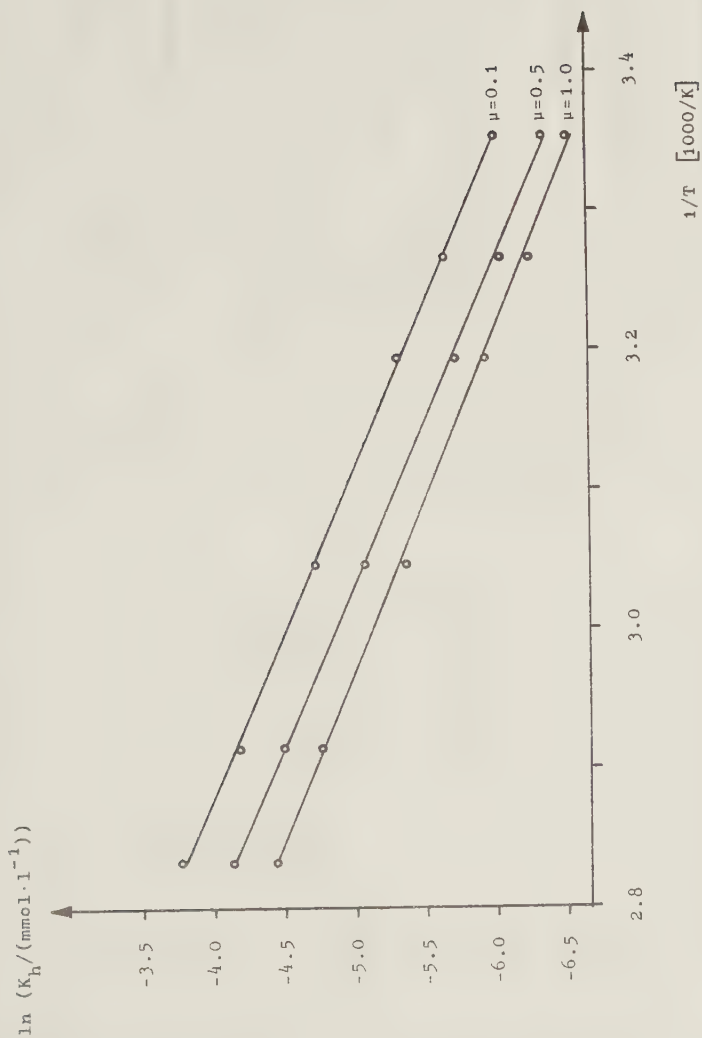


Abb. 6.8 : Temperaturabhängigkeit der Komplexkonstante K_h für die Bildung der Eisenmonohydroxokomplexes bei den Ionenstärken 0.1, 0.5 und 1.0 mol/l. Die Werte wurden von Sapiieszko (88) bestimmt.

T [°C]	1/T [1000/K]	K _h [mmol/l]		
		μ=1.0 [mol/l]	μ=0.5 [mol/l]	μ=0.1 [mol/l]
25	3.354	1.47	1.75	2.46
33	3.266	1.93	2.38	3.5
40	3.193	2.66	3.3	4.9
55	3.047	4.7	6.3	8.9
70	2.914	8.6	11.1	15.3
80	2.832	11.9	16.0	23.2
Achsenabschnitt :		7.096	7.998	8.245
Steigung [K] :		-4075	-4288	-4252

Tabelle 6.3a : Komplexkonstante K_h für den Eisenmono-
hydroxokomplex bei verschiedenen Temperatu-
ren und Ionenstärken. Die Werte wurden von
Sapieszko (88) bestimmt.

μ - Ionenstärke

T [°C]	1/T [1000/K]	K _h [mmol/l] (μ=0.4 mol/l)
19	3.423	1.53
21	3.400	1.69
23	3.377	1.86
25	3.354	2.05
Achsenabschnitt :		8.1317
Steigung [K] :		-4270

Tabelle 6.3b : Berechnung der Komplexkonstante K_h für den
Eisenmonohydroxokomplex bei einer Ionenstärke
von 0.4 mol/l aus den Werten von Tab. 6.3a.

Die Berechnung wird in Kap. 6.4.1. erläutert.

T [°C]	1/T [1000/K]	1/K _d [1/mol]	K _d [mmol/l]
11.4	3.514	130	6.69
18.8	3.425	120	8.33
28.5	3.315	110	9.09
Achsenabschnitt :			-1.9253
Steigung [K] :			836.7

Tabelle 6.4a : Komplexkonstante K_d für den Eisenmonorhodanatokomplex bei verschiedenen Temperaturen und Ionenstärken. Die Werte wurden von Betts (74) bestimmt.

μ - Ionenstärke

T [°C]	1/T [1000/K]	K _d [mmol/l]	
		μ=1.28 mol/l	μ=0.4 mol/l
19	3.423	8.32	6.51
21	3.400	8.48	6.64
23	3.377	8.65	6.77
25	3.354	8.81	6.90
Achsenabschnitt :		-2.170	
Steigung [K] :		836.7	

Tabelle 6.4b : Berechnung der Komplexkonstante K_d für den Eisenmonorhodanatokomplex bei einer Ionenstärke von 0.4 mol/l aus den Werten von Tabelle 6.4a. Die Berechnungsweise wird in Kap. 6.4. erläutert.

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind zusammen mit den korrigierten Komplexkonstanten in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die aus der Reststreuung in Tab. 6.5a und den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 6.5b) berechneten Standardabweichungen der Geschwindigkeitskonstante wurden in Tabelle 6.5c aufgeführt.

Diese Tabelle zeigt, daß die Streuung der Geschwindigkeitskonstante k_1 sehr groß ist. Aus Abb. 6.5 ist ersichtlich, daß der Achsenabschnitt einen sehr kleinen Wert besitzt und minimale Lageänderungen der Regressionsgerade zu einer Änderung des Achsenabschnitts führt, die groß im Verhältnis zum Achsenabschnitt ist. Aus dem Achsenabschnitt wird k_1 nach Gleichung 6.16 ermittelt.

Die Streuung der Geschwindigkeitskonstante k_2 liegt mit 1 - 4% in einer vertretbaren Größenordnung. Dieser Wert geht aus der Steigung nach Gleichung 6.17 hervor.

Die Richtigkeit beider Parameter läßt sich nicht überprüfen, da kein vergleichbarer zuverlässiger Literaturwert für die beiden Geschwindigkeitskonstanten vorliegt (s. Tab. 6.6).

Zum Vergleich wurde eine Reihe von Literaturdaten in Tabelle 6.6 für die Geschwindigkeitskonstanten aufgelistet. In Abbildung 6.9 sind die k_1 -Werte der verschiedenen Autoren bei 25°C in Abhängigkeit von der Ionenstärke dargestellt. Eine ähnliche Darstellung für die k_1 -Werte bei anderen Temperaturen, sowie für die k_2 -Werte ist aus Mangel an vergleichbaren Daten nicht möglich.

Die gemessenen Werte für k_1 und k_2 entsprechen etwa den Literaturwerten, sofern vergleichbare Meßbedingungen (μ , T) vorliegen. Die Literaturwerte streuen von Verfasser zu Verfasser sehr stark.

T [°C]	Achsen- abschn. [1/s]	Steigung [mol/(l·s)]	Korrelati- onskoeff.	Streuung		
				s_R [1/s]	s_a [1/s]	s_b (s.u.)
19	0.966	0.1118	0.9979	0.174	0.184	3.22
21	1.061	0.1334	0.9998	0.071	0.075	1.31
23	1.167	0.1527	0.9972	0.276	0.291	5.10
25	1.267	0.1821	0.9960	0.394	0.415	7.30

Tabelle 6.5a : Resultat der linearen Regression der 4 Meßreihen zur Untersuchung der Bildung des Eisenmonorhodanatokomplexes.
(graphische Darstellung s. Abb. 6.5)

s_R - Reststreuung

s_a - Standardabw. des Achsenabschnitts

s_b - Standardabw. der Steigung in mmol/(l·s)

T [°C]	K_d [mmol/l]	K_h [mmol/l]	k_1 [1/(mol·s)]	k_2 [1/(mol·s)]
19	6.51	1.53	114	8588
21	6.64	1.69	123	9137
23	6.77	1.85	133	9360
25	6.90	2.05	142	9979

Tabelle 6.5b : Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Regressionswerte der Tabelle 6.5a unter Verwendung der korrigierten Komplexkonstanten K_h und K_d .

T [°C]	s_{k1}		s_{k2}	
	[1/(mol·s)]	[%]	[1/(mol·s)]	[%]
19	21.6	19	248	3
21	8.7	7	90	1
23	33.1	25	313	3
25	46.7	33	400	4

Tabelle 6.5c : Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 aus der Reststreuung in Tabelle 6.5a

T [°C]	μ [mol/l]	k_1 [1/(mol·s)]	k_2 [1/(mol·s)]	Verfahren	Literatur
19	0.4	114	8600	stopped-flow	(diese Arbeit)
20	?	62	7200	stopped-flow	(82)
21	0.4	123	9100	stopped-flow	(diese Arbeit)
21	0.4	126	6900	stopped-flow	(83)
21	0.4	153	9100	stopped-flow	(s.u.) (83)
23	0.4	133	9400	stopped-flow	(diese Arbeit)
25	0.4	142	10000	stopped-flow	(diese Arbeit)
25	0.4	143		Temperatursprung	(36)
25	0.4	150		stopped-flow	(36)
25	0.4	127	10000	rapid-mix	(80)
25	?	93	9700	stopped-flow	(82)
25	0.5	150	26000	Drucksprung	(76)
25	0.5	90	5100	stopped-flow	(81)
25	0.5	130	13000	Blitzl.photol.+ T-Spr.	(35)
25	0.5	138		photometrisch	(70)
25	0.5	139		potentiometrisch	(75)
25	0.128	236		photometrisch	(70)
25	0.2	132	42000	Temperatursprung	(92)
25	1.0	97	9600	stopped-flow	(82)
25	1.0	120		Migration, Extraktion	(86)
25	1.0	125		potentiometrisch	(93)
25	1.0	127		photometrisch	(67)
25	1.28	114		thermal bleaching	(74)
25	1.8	115		Migration, Extraktion	(86)
30	?	120	13600	stopped-flow	(82)

Tabelle 6.6 : Literaturwerte für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Eisen-Rhodanid-Reaktion. Die Werte der Literaturstelle (83) wurden in korrigierter Form (s. Text) unter den Originaldaten aufgeführt.

μ - Ionenstärke



Abb. 6.9 : Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion zum Eisenmonorhodanatokomplex (S. Gl. 6.15) in Abhängigkeit von der Ionenstärke μ . Die Messungen wurden von verschiedenen Autoren bei 25°C durchgeführt.
(Literaturstelle in Klammern)

In (83) werden zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei 21°C die Komplexkonstanten für 25°C verwendet. Weiterhin ist zu erwähnen, daß die lineare Regression und auch die graphische Auswertung zu folgenden Werten führt:

Achsenabschnitt : 1.78 1/s statt 1.5 1/s
Steigung : 0.179 mol/(l.s) statt 0.169 mol/(l.s)

Mit diesen Werten und einer Eisenkonzentration von 5 mmol/l wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten berechnet:

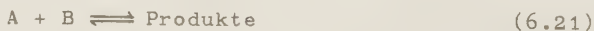
$k_1 = 153 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ statt $126 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$
 $k_2 = 9100 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ statt $6900 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$

Die korrigierten Werte wurden in der Tabelle 6.6 mit aufgeführt und gekennzeichnet.

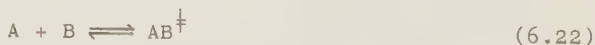
6.4.2. Berechnung der Aktivierungsenthalpie und -entropie

Die Zerfallgeschwindigkeit eines intermediär gebildeten Komplexes ist gleich der Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten Reaktion.

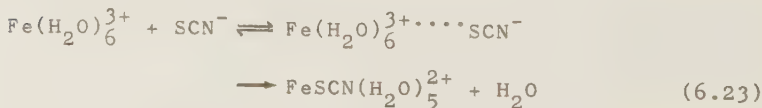
Für die Reaktion



läßt sich der Übergangszustand nach Eyring folgendermaßen beschreiben:



Im konkreten Fall der Eisen-Rhodanid-Reaktion bedeutet das nach Eigen:



Die Komplexkonstante ist nach dem Massenwirkungsgesetz für den Übergangszustand:

$$K_c^\ddagger = \frac{c_{AB}^\ddagger}{c_A \cdot c_B} \quad (6.24)$$

c_i : Konzentration der Komponente i

Die Geschwindigkeitskonstante der obigen Reaktion ergibt sich somit (94,95) zu:

$$k' = \frac{k \cdot T}{h} \cdot K_c^\ddagger \quad (6.25)$$

k - Boltzmann-Konstante
h - Planck-Konstante
T - absolute Temperatur
k' - Geschwindigkeitskonstante

Die Gleichgewichtskonstante des Übergangszustands ist thermodynamisch gegeben durch:

$$K_c^\ddagger = \exp \left(- \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (6.26)$$

Die Geschwindigkeitskonstante wird somit ausgedrückt durch:

$$k' = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (6.27)$$

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ läßt sich aus dieser Beziehung ermitteln:

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{k' \cdot h}{k \cdot T} \right) \\ &= R \cdot T \cdot \ln (k/h) - R \cdot T \cdot \ln (k'/T) \end{aligned} \quad (6.28)$$

Da die Geschwindigkeitskonstanten bei 4 Temperaturen gemessen wurden, kann die Aktivierungsenthalpie, sowie die Aktivierungsentropie berechnet werden.

$$\ln (k'/T) = \ln (k/h) - \Delta G^\ddagger / R \cdot 1/T \quad (6.29)$$

Nach Substitution von $\Delta G^\ddagger$:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (6.30)$$

mit $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ erhält man eine lineare Gleichung des Typs:

$$\ln (k'/T) = \ln (k/h) + \Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / R \cdot 1/T \quad (6.31)$$

Die Auftragung von

$$\ln (k'/T) \text{ gegen } 1/T$$

ergibt eine Gerade (s. Abb. 6.10), aus deren Steigung B die molare Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und aus deren Achsenabschnitt A die molare Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ bestimmt wird. Durch Koeffizientenvergleich erhält man :

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot (A - \ln (k/h)) \quad (6.32)$$

$$\Delta H^\ddagger = - R \cdot B \quad (6.33)$$

Eine lineare Regression der Werte nach Gleichung 6.31 führt zu den Daten in Tabelle 6.7 für Steigung und Achsenabschnitt. Mit Gleichung 6.32 und 6.33 lassen sich daraus die molare Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und die molare Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ berechnen. Die Werte sind in Tabelle 6.7 zusammen mit den zugehörigen Streuungen und den Literaturwerten von Below (80) und Mieling (82) aufgeführt.

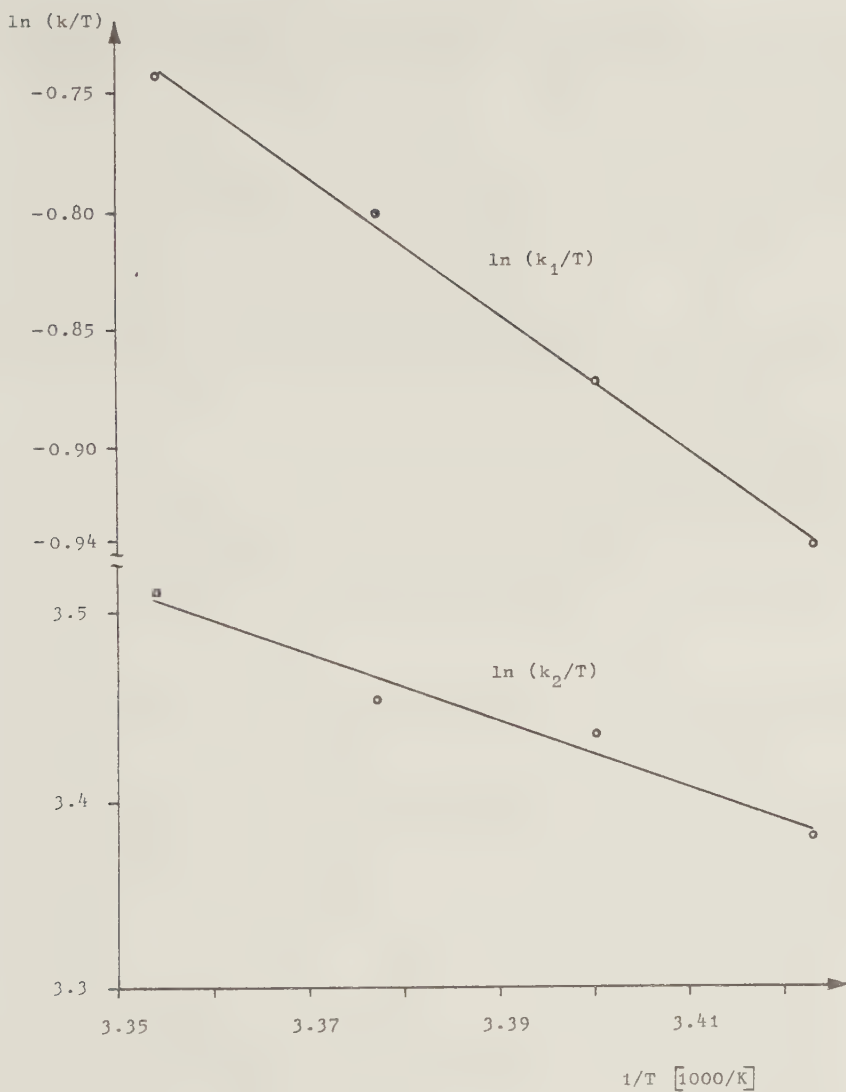
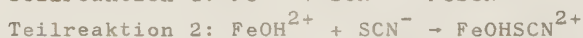
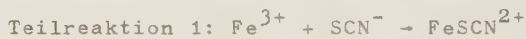


Abb. 6.10 : Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. Aus den Regressionsdaten der Geraden werden die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie berechnet.

	Teilreaktion 1	Teilreaktion 2
Achsenabschnitt	9.04	9.45
Steigung [K]	-2916	-1771
Korrelationskoeffizient	0.9994	0.9821
$\Delta H^\ddagger$	24 kJ/mol (5.8 kcal/mol)	14.7 kJ/mol (3.5 kcal/mol)
$\Delta S^\ddagger$	-122 J/(mol·K) (-29 cal/(mol·K))	-119 J/(mol·K) (-28 cal/(mol·K))
Reststreuung s_R	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$13.7 \cdot 10^{-3}$
Standardabw. von $\Delta H^\ddagger$	0.9 kJ/mol	2.2 kJ/mol
Standardabw. von $\Delta S^\ddagger$	3 J/(mol·K)	7.5 J/(mol·K)

Tabelle 6.7a : Ergebnisse der linearen Regression zur Bestimmung der Aktivierungsparameter



molare Aktivierungsenthalpie [kcal/mol]		molare Aktivierungsentropie [cal/(mol·K)]		Liter.
Teilreaktion 1	Teilreaktion 2	Teilreaktion 1	Teilreaktion 2	
11.8 (10.8)	10.8 (10.6)	-9 (-12)	-3.5 (-4.5)	(82) (+)
13.0	-	-5	-7.6	(80)
5.8	3.5	-29	-28	(*)

Tabelle 6.7b : Vergleich der gemessenen Werte mit den Literaturwerten für die molare Aktivierungsentropie und die molare Aktivierungsenthalpie für beide Reaktionswege der Reaktion zum Eisenmonorhodanatokomplex (s. Tab. 6.7a).

(+) Werte von (82) nachgerechnet (s. Text)

(*) Ergebnisse dieser Arbeit

Eine exponentielle Regression mit anschließender Iteration (s. Kap. 6.4.1. und Anhang A6.) führte zu den gleichen Werten wie die Logarithmierung mit anschließender linearer Regression.

Da die eingesetzten Werte ihrerseits mit einer teilweise nicht unerheblichen Streuung versehen sind (s. Tab. 6.5a), ist die resultierende Streuung größer als der in Tab. 6.7 angegebene Wert. Eine Berechnung der resultierenden Streuung nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ist nicht möglich, da alle eingesetzten Werte unterschiedlich starke Streuungen aufweisen und dieser Fehler ober- und unterhalb der Gerade unterschiedlich stark zu gewichten ist (s. Anhang A6.).

Eine Bewertung der Ergebnisse ist problematisch, da sich der Vergleich mit Literaturdaten auf die Ergebnisse von nur 2 Autoren beschränkt. Außerdem muß untersucht werden, ob die Werte mit denen in dieser Arbeit überhaupt vergleichbar sind.

Zwei der 3 in Tabelle 6.7b aufgeführten Aktivierungsenergien differieren zwischen den Autoren um 100%, nur 1 Wert unterscheidet sich um 10%.

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte liegen um den Faktor 2 - 3 neben den nächstgelegenen Literaturwerten.

Below et al. (80) haben 1958 mit einem einfachen Verfahren gearbeitet. Der Verlauf der in einer Rapid-Mix-Apparatur durchgeführten Reaktion wurde auf einem Oszilloskop dargestellt und fotografiert. Diese Methode ist sehr ungenau.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurden Messungen bei 2 verschiedenen Protonenkonzentrationen und jeweils 5 bzw. 6 Temperaturen durchgeführt. Die Ionenstärke war, wie in der vorliegenden Arbeit 0.4 mol/l. Die Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ wurde direkt für die Meßwerte vorgenommen. Es ergaben sich 2 Geraden, die eine für k_1 , die andere für k_2 . Anscheinend gingen die Autoren davon aus,

daß die Protonenkonzentrationen von 224 mmol/l und 30.8 mmol/l jeweils nur einen Reaktionsweg erlauben. Die Messungen in der vorliegenden Arbeit und die Messungen der NL-Autoren (83) zeigen jedoch eindeutig, daß bei Protonenkonzentrationen zwischen 10 und 40 mmol/l beide Reaktionswege mit unterschiedlichem Anteil an der Gesamtreaktion beteiligt sind.

Weiterhin ist zu erwähnen, daß die Autoren (80) den Begriff der Entropie und der Aktivierungsentropie nicht streng auseinander halten.

Die Angaben für den Reaktionsweg mit k_2 nach Gl. 6.6 sind auch nicht verlässlich, da die Autoren anfänglich von einem anderen Reaktionsablauf ausgegangen sind und für diesen die Energien ausgerechnet haben. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden anschließend auf den wahren Mechanismus hin korrigiert; inwieweit das auch für die Aktivierungsentropie gilt, ist nicht festzustellen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Genauigkeit der Messungen verfahrensbedingt nicht sehr groß sein kann und die Richtigkeit anzuzweifeln ist.

Mieling und Pardue (82) untersuchten die Reaktion zum Eisenmonorhodanatokomplex im Jahre 1978 mit moderneren Methoden. Sie verwendeten eine Stopped-Flow-Apparatur und einen Rechner zur Steuerung und Datenerfassung.

Für die Berechnung der Aktivierungsparameter wurden nur 3 Geschwindigkeitskonstanten pro Reaktionsweg verwendet. Die eingesetzten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 6.6) sind nicht mit den Werten anderer Autoren zu vergleichen, da keine Information über die vorliegende Ionenstärke existiert.

Ein überschlägiger Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten der anderen Autoren zeigt, daß die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten relativ gering sind, die Ionenstärke also relativ hoch sein muß (mind. 1 mol/l).

Das Nachrechnen der Auswertung mit den von Mieling und Pardue angegebenen Geschwindigkeitskonstanten (lineare Regression $\ln(k/T)$ gegen $1/T$) ergab die gekennzeichneten Werte in Tabelle 6.7b. Die neu ermittelten Aktivierungsenergien differieren bis zu 30% von den alten Werten. Je nach Auswertemethode wird man auch höhere Abweichungen erzielen können - wie es bei nur 3 eingesetzten Punkten zu erwarten ist.

Zusammenfassend kann man die Genauigkeit der Auswertung anzweifeln, da sie auf einer Regression durch nur 3 Punkte beruht. Durch die fehlende Angabe der Ionenstärke, die sich offenbar deutlich von der in dieser Arbeit verwendeten Ionenstärke unterscheidet, ist der Vergleich zu den anderen Aktivierungsparametern fragwürdig.

Die Aktivierungsenergien in der vorliegenden Arbeit wurden durch Messungen mit einer Stopped-Flow-Apparatur und elektronische Datenerfassung bei 4 Temperaturen und einer Ionenstärke von 0.4 mol/l bestimmt.

Die Auswertung stützt sich auf Geschwindigkeiten, die bei 4 Temperaturen gemessen wurden. Die Genauigkeit wird also etwa mit der von Mieling und Pardue erzielten Genauigkeit zu vergleichen sein. Die lineare Regression zeigt eine zufriedenstellende Korrelation (s. Tab. 6.7a und Abb. 6.9) der 4 Datenpunkte.

Eine Erhöhung der Punktzahl zur Verbesserung der Genauigkeit hätte pro weiteren Punkt eine Meßreihe aus jeweils 76 Spektren bei 7 Protonenkonzentrationen erforderlich gemacht. Da die Hinzunahme weiterer Datenpunkte nur die Genauigkeit, aber nicht die Richtigkeit verbessert hätte, wurde von weiteren Messungen abgesehen. Die Richtigkeit ließe sich nur mit vergleichbaren Meßwerten anderer Autoren überprüfen. Derartige Werte liegen aber nicht vor.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit sollte die spezielle Form der Datenerfassung, sowie die Bearbeitung und Auswertung der Daten stehen. Die Untersuchung der Reaktion diene in erster Linie dazu, das vorgestellte System aus Hard- und Software anzuwenden, seine Funktionsfähigkeit zu testen und seine Qualitäten im praktischen Einsatz vorzustellen.

Die routinemäßige Anwendung des Systems zur Untersuchung und Aufklärung von Reaktionen, sowie zur Ermittlung kinetischer und thermodynamischer Daten bleibt anderen Arbeiten vorbehalten.

6.4.3. Bewertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, daß ein System aufgebaut wurde, mit dem schnelle Reaktionen erfaßt und ausgewertet werden können. Da nur ein Teil der Leistungsfähigkeit des Systems genutzt wurde - um lediglich die Funktion zu demonstrieren - ist das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten wesentlich größer, als dargestellt.

Es ist möglich, Messungen mit einer Wiederholzeit von 3.75 ms, wobei die Registrierung eines Spektrums nur 1 ms dauert, durchzuführen. Somit sind Reaktionen mit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten als im vorgestellten Beispiel meßbar.

Spektren komplexer Zwischenstufen von Reaktionen sind registrierbar und können zur Klärung des Reaktionsverlaufs ausgewertet werden.

Weiterhin ermöglicht die Registrierung ganzer Spektren (einfache Methoden beschränken sich auf die Messung bei einer festen Wellenlänge) die Mehrkomponentenanalyse.

Auch eine besonders schnelle Messung, bei der allerdings bei einer festen Wellenlänge gearbeitet werden muß, ist durchführbar. Sie ermöglicht keine Aussagen über Zwischenstufen und kann nur durch wiederholte Messungen bei anderen Wellenlängen zur Mehrkomponentenanalyse dienen. Die Registrierung kann mit diesen Einschränkungen jedoch bis zu einer Meßfrequenz von 250 kHz erfolgen.

Erst bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und komplexen Zwischenstufen, bei denen eine schnellere Registrierung als im Fall der Reaktion zum Monorhodanatokomplex erforderlich ist und die Auswertung mehrerer Meßpunkte unabdingbar ist, kann das System voll ausgenutzt werden.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und Erprobung eines Wechselpuffersystems in Verbindung mit einem Schnellscanspektrometer und einer Stopped-Flow-Apparatur.

1. Das Rapidspektrometer wurde mit einem Mikrocomputer und einem speziell konstruierten Wechselpuffersystem mit A/D-Wandler verbunden. Damit wurde eine schnelle Datenerfassung realisiert. Bei der höchst möglichen Scangeschwindigkeit von 1 ms/Spektrum können 256 Punkte/Spektrum (begrenzt durch die Wandelrate des ADC) und 76 dieser Spektren gespeichert werden.

Weiterhin dient der Rechner zur Steuerung und Systemkontrolle, sowie zum Dialog und zur Datenübertragung zu einem Minirechner.

Das Wechselpuffersystem arbeitet autark und belastet nicht die Rechenzeit des Mikrocomputers.

2. Es wurde ein zeitoptimiertes Softwarepaket zur Steuerung und Datenerfassung in Maschinensprache erstellt. Die Programme sind der Hardware aus zeitlichen Gründen untergeordnet.
3. Zur Auswertung und Bearbeitung der Daten wurde ein Programmpaket in der Programmiersprache Fortran 77 geschrieben. Die gemessenen Daten werden vom Mikroprozessor auf einen PDP-Rechner übertragen und dort gespeichert. Die Routinen auf dem Minirechner ermöglichen u.a. das dreidimensionale Plotten, das Auswerten von Reaktionen, die nach 1. Ordnung ablaufen, mathematische Operationen und die Kalibrierung des Spektrometers.
4. Die Leistungsfähigkeit der vorliegenden Meßvorrichtung wurde statistisch bestimmt.

- Die spektrale Spaltbreite wurde zu 2.4 nm bestimmt.
 - Eine Kalibrierfunktion für den Zusammenhang von Gitterstellung und nutzbaren Spektralbereich wurde ermittelt.
 - Richtigkeit und Linearität der gemessenen Extinktionswerte wurden durch Vergleichsmessungen mit einem anderen Gerät und anschließende statistische Auswertung untersucht. Es ergab sich eine Extinktions-Konzentrations-Beziehung mit sehr guter Korrelation und ohne Achsenabschnitt.
 - Der Digitalisierungsfehler wurde zu 0.012% berechnet.
 - Der Fehler durch unzureichende Wellenlängenreproduzierbarkeit ist wesentlich kleiner als das Raster der Meßpunkte (0.13 nm).
 - Die Standardabweichung der Extinktion ist bei drehender Spiegeltrommel nur 10% höher als bei feststehendem Spiegel. Mit einem Varianztest wurde gezeigt, daß keiner der 24 Spiegel starke Abweichungen vom allgemeinen Rauschpegel aufweist.
 - Es wurde festgestellt, daß die Zeit zwischen dem Starten der Stopped-Flow-Apparatur und dem Auslösen des Triggerkontakts allein von der Ausgangsstellung des Kolbens in der pneumatischen Antriebseinheit abhängt. Nur der Triggerkontakt darf als zeitliche Referenz verwendet werden.
5. Durch die Untersuchung der Reaktion des Eisen(III)-Ions mit dem Rhodanid-Ion in wäßriger Lösung zum Eisenmonorhodanatokomplex konnte die Einsatzfähigkeit des Gesamtsystems aus Soft- und Hardware bewiesen werden.
- Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen wurden bestimmt und mit den Literaturwerten verglichen.
 - Die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie wurden aus den vorliegenden Meßdaten ermittelt und mit den Literaturdaten verglichen.

8. Literaturverzeichnis

- (1) R.J. Field, Chem. unserer Zeit, 7, 171 (1973)
- (2) U.F. Frank, Angew. Chem., 90, 1 (1978)
- (3) A.M. Zhabotinsky, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 303 (1980)
- (4) R.J. Field, F.W. Schneider, Chem. unserer Zeit, 22, 17 (1988)
- (5) R.J. Field, E. Körös, R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972)
- (6) W.C. Bray, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1262 (1921)
- (7) K.R. Sharma, R.M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 98, 4345 (1976)
- (8) T.S. Briggs, W.C. Rauscher, J. Chem. Educ., 50, 496 (1973)
- (9) M.J. Milano, H.L. Pardue, Anal. Chem., 47, 25 (1975)
- (10) R.E. Santini, M.J. Milano, H.L. Pardue, D.W. Margerum, Anal. Chem., 44, 826 (1972)
- (11) M.J. Milano et. al., Anal. Chem., 46, 374 (1974)
- (12) T.A. Nieman, C.G. Enke, Anal. Chem., 48, 619 (1976)
- (13) D.W. Johnson, J.B. Callis, G.D. Christian, Anal. Chem., 49, 747A (1977)
- (14) R.M. Wightman et. al., Anal. Chem., 46, 1492 (1974)
- (15) G.M. Ridder, D.W. Margerum, Anal. Chem., 49, 2099 (1977)
- (16) G. Gauglitz, GIT Fachz. Lab., 25, 537 (1981)
- (17) D.M. Goodall, P.W. Harrison, J.H.M. Wedderburn, J. Chem. Educ., 49, 669 (1972)
- (18) R.E. Santini, M.J. Milano, H.L. Pardue, Anal. Chem., 45, 915A (1973)
- (19) H. Lachmann, GIT Fachz. Lab., 27, 170 (1983)
- (20) H. Gerlinger, H. Schlemmer, GIT Fachz. Lab., 32, 167 (1988)
- (21) Y. Talmi, Anal. Chem., 47, 658A (1975)
- (22) Y. Talmi, Anal. Chem., 47, 697A (1975)
- (23) D.G. Jones, Anal. Chem., 57, 1057A (1985)
- (24) D.G. Jones, Anal. Chem., 57, 1207A (1985)
- (25) S.A. Dolin, H.A. Kruegle, G.J. Penzias, Appl. Opt., 6, 267 (1967)
- (26) J.A. Miller et. al., Anal. Chem., 47, 29 (1975)

- (27) C.S. Nichols, J.W. Demas, T.H. Cromartie, Anal. Chem., 52, 205 (1980)
- (28) K.R. O'Keefe, H.V. Malmstadt, Anal. Chem., 47, 707 (1975)
- (29) R.B. Coolen et. al., Anal. Chem., 47, 1649 (1975)
- (30) M.A. Genshow, R.W. Rogers, Anal. Chem., 53, 1949 (1981)
- (31) M. Goez, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 616 (1987)
- (32) M. Eigen, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 64, 115 (1960)
- (33) U. Strahm, R.C. Patel, E. Matijević, Talanta, 27, 853 (1980)
- (34) H.H. Trimm, R.C. Patel, H. Ushio, J. Chem. Educ., 56, 762 (1979)
- (35) D.M. Goodall, P.W. Harrison, M.J. Hardy, C.J. Kirk, J. Chem. Educ., 49, 675 (1972)
- (36) H.H. Trimm, H. Ushio, R.C. Patel, Talanta, 28, 753 (1981)
- (37) H. Strehlow, M. Becker, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 63, 457 (1959)
- (38) G.D. Owens, D.W. Margerum, Anal. Chem., 52, 91A (1980)
- (39) H. Gerischer, W. Heim, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 71, 1040 (1967)
- (40) H. Gerischer, W. Heim, Z. Phys. Chem. N.F., 46, 345 (1965)
- (41) P. Matthies, H. Wendt, Z. Phys. Chem., 30, 137 (1961)
- (42) G.D. Owens, R.W. Taylor, T.Y. Ridley, D.W. Margerum, Anal. Chem., 52, 130 (1980)
- (43) J.B. Pausch, D.W. Margerum, Anal. Chem., 41, 226 (1969)
- (44) D.W. Margerum, J.B. Pausch, G.A. Nyssen, G.F. Smith, Anal. Chem., 41, 233 (1969)
- (45) B.G. Willis, J.A. Bittikofer, H.L. Pardue, D.W. Margerum, Anal. Chem., 42, 1340 (1970)
- (46) J.E. Stewart, Durrum Instrument Corporation, Palo Alto, California, "Application Notes", No. 4 (1970)
- (47) A.C. Javier, S.R. Crouch, H.V. Malmstadt, Anal. Chem., 41, 239 (1969)
- (48) P.M. Beckwith, S.R. Crouch, Anal. Chem., 44, 221 (1972)
- (49) D. Sanderson, J.A. Bittikofer, H.L. Pardue, Anal. Chem., 44, 1934 (1972)
- (50) G.E. Mielsing et. al., Anal. Chem., 48, 1686 (1976)

- (51) I.R. Bonell, J.D. Defreese, Anal. Chem., 52, 139 (1980)
- (52) S. Stieg, T.A. Nieman, Anal. Chem., 52, 796 (1980)
- (53) K. Wannowius, F. Sattler, H. Elias, GIT Fachz. Lab., 29, 1138 (1985)
- (54) P. Moore, Chimia, 33, 335 (1979)
- (55) Manual Norcon 501, Fa. Norcon, South Norwalk, USA
- (56) H. Kieser, M. Meder, Mikroprozessortechnik, VEB Verlag Technik, Berlin (1986)
- (57) Components Data Book, Fa. Zilog Inc., Campbell, California (1983/84)
- (58) R. Zaks, Programmierung des Z80, Sybex-Verlag, Düsseldorf (1982)
- (59) Z80 Applications, Sybex Inc., Berkeley, USA (1983)
- (60) J.H. Bernhard, Digitale Steuerungstechnik, Vogel-Verlag Würzburg (1969)
- (61) Fast Settling FET Operational Amplifiers, Fa. Burr-Brown, Tucson, USA (1974)
- (62) Data Acquisition Component Handbook, Fa. Datel-Intersil Mansfield, Mass., USA (1980)
- (63) W. Liekmeier, Dissertation, Bochum 1981
- (64) R. Jacob, Dissertation, Bochum 1981
- (65) L. Sachs, Angewandte Statistik, Springer-Verlag, Berlin (1984)
- (66) H.E. Bent, C.L. French, J. Amer. Chem. Soc., 63, 568 (1941)
- (67) S.M. Edmonds, N. Birnbaum, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1471 (1941)
- (68) H.I. Schlesinger, H.B. Van Valkenburgh, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1212 (1931)
- (69) H.I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1765 (1941)
- (70) H.S. Frank, R.L. Oswalt, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1321 (1947)
- (71) Gould, W.C. Vosburgh, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1630 (1942)
- (72) S.E. Pochlopek, J.H. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3280 (1949)
- (73) W.R. Carmody, J. Chem. Educ., 41, 615 (1964)
- (74) R.H. Betts, F.S. Dainton, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5721 (1953)
- (75) G.S. Laurence, Trans. Faraday Soc., 52, 236 (1956)

- (76) H. Wendt, H. Strehlow, Z. Elektrochem., 66, 228 (1962)
- (77) E. Itabashi, Inorg. Chem., 24, 4024 (1985)
- (78) K.J. Ellis, G.S. Laurence, Trans. Faraday Soc., 63, 91 (1967)
- (79) B. Chance, J. Franklin Inst., 229, 737 (1940)
- (80) J.F. Below, R.E. Connick, C.P. Coppel, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2961 (1958)
- (81) S. Funahashi, S. Adachi, M. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 479 (1973)
- (82) G.E. Mieling, H.L. Pardue, Anal. Chem., 50, 1333 (1978)
- (83) Experiments for Stopped-Flow, NL-Tech Scientific Ltd., Salisbury, England
- (84) E. Rabinowitch, W.H. Stockmayer, J. Amer. Chem. Soc., 64, 335 (1942)
- (85) M.W. Lister, D.E. Rivington, Can. J. Chem., 33, 1572 (1955)
- (86) J.Y. Mac Donald, K.M. Mitchell, A.T.S. Mitchell, J. Chem. Soc., 1574 (1951)
- (87) R.M. Milburn, W.C. Vosburgh, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1352 (1955)
- (88) R.S. Sapieszko, R.C. Patel, E. Matijević, J. Phys. Chem., 81, 1061 (1977)
- (89) T.H. Sidall, W.C. Vosburgh, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4270 (1951)
- (90) A.R. Wilson, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3509 (1952)
- (91) R.M. Milburn, J. Amer. Chem. Soc., 79, 537 (1957)
- (92) F.P. Cavasino, M. Eigen, Ric. Sci. Rend. Sez. A, 4, 509 (1964)
- (93) R. Portanova, A. Cassol, L. Magon, G. Tomat, Gazz. Chim. Ital., 98, 1290 (1968)
- (94) R. Brdička, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Kap. 9.3.4., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977
- (95) W.J. Moore, D.O. Hummel, Physikalische Chemie, Kap. 9.35., Walter de Gruyter-Verlag, Berlin 1976
- (96) R. Gerhards, W. Dietrich, J. Magn. Resonance, 23, 21 (1976)

Anhang

A1. Programmsequenzen und Ausführungszeiten für die betrachteten Datenerfassungsmodelle

Einlesen der Daten über einen Portbaustein mit einzelnen Befehlen:

Befehl	Taktzyklen	Zeitdauer
IN A ,(PIOA) ; 1.Byte einlesen	11	2.75 μ s
LD (HL),A ; abspeichern	7	1.75 μ s
INC HL ; Zähler erhöhen	4	1.00 μ s
IN A ,(PIOB) ; 2.Byte einlesen	11	2.75 μ s
LD (HL),A ; abspeichern	7	1.75 μ s
INC HL ; Zähler erhöhen	4	1.00 μ s
	44	11.00 μ s

Da die CPU mit 4 MHz getaktet wird, dauern 44 Taktzyklen 11 μ s. Erst nach beendeter Datenübernahme kann der Wandler wieder gestartet werden, da er die am Ausgang stehenden Bits sofort verändert. Das Starten einer neuen Wandlung wird durch folgende Programmzeilen bewirkt:

Befehl	Taktzyklen	Zeitdauer
LD A , SOC ; Steuerwort laden	7	1.75 μ s
OUT (PIOC),A ; und ausgeben	11	2.75 μ s
	18	4.50 μ s

Nach der Wandelzeit von 3 μs steht erneut ein Datenwort am Wandlerausgang bereit. Die gesamte Zeit für die Verarbeitung eines Werts beträgt also 18.5 μs .

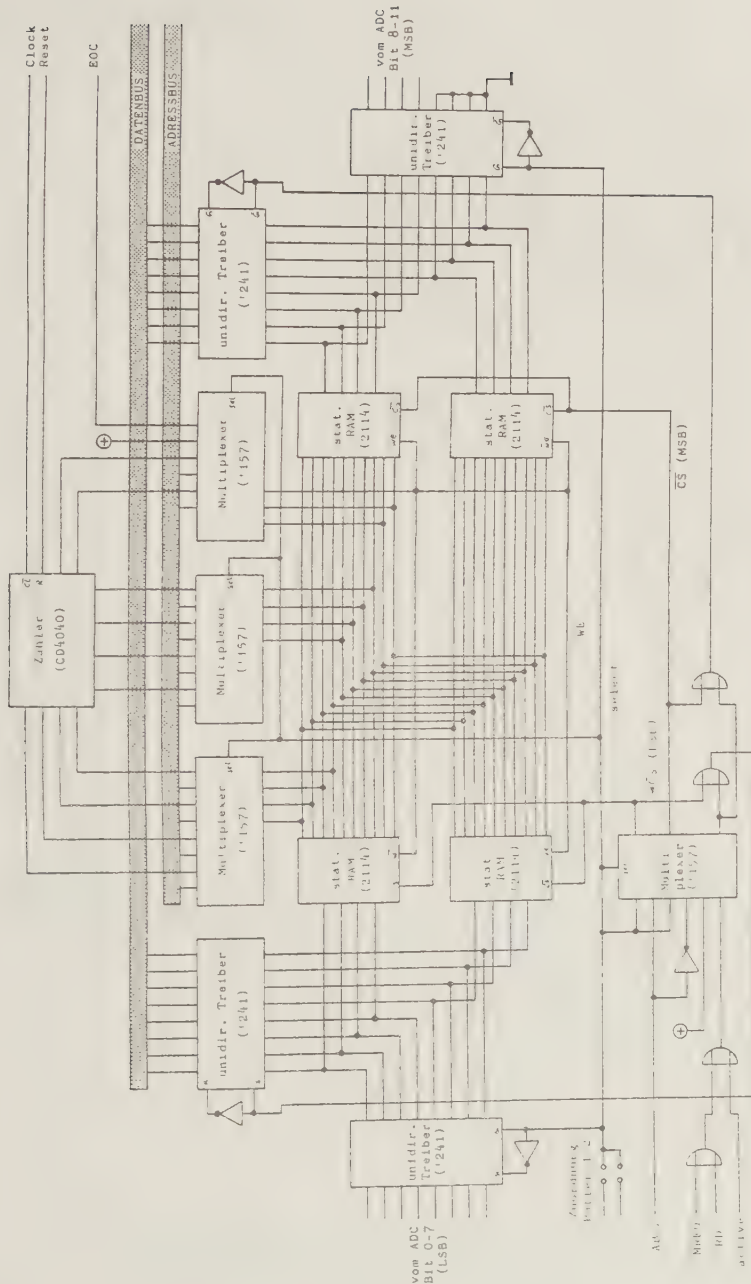
Der Blocktransferbefehl INIR benötigt 5.25 μs pro Byte.

Befehl		Taktzyklen	Zeitdauer
INIR	; 1. Byte einlesen	21	5.25 μs
INIR	; 2. Byte einlesen	21	5.25 μs
		42	10.50 μs

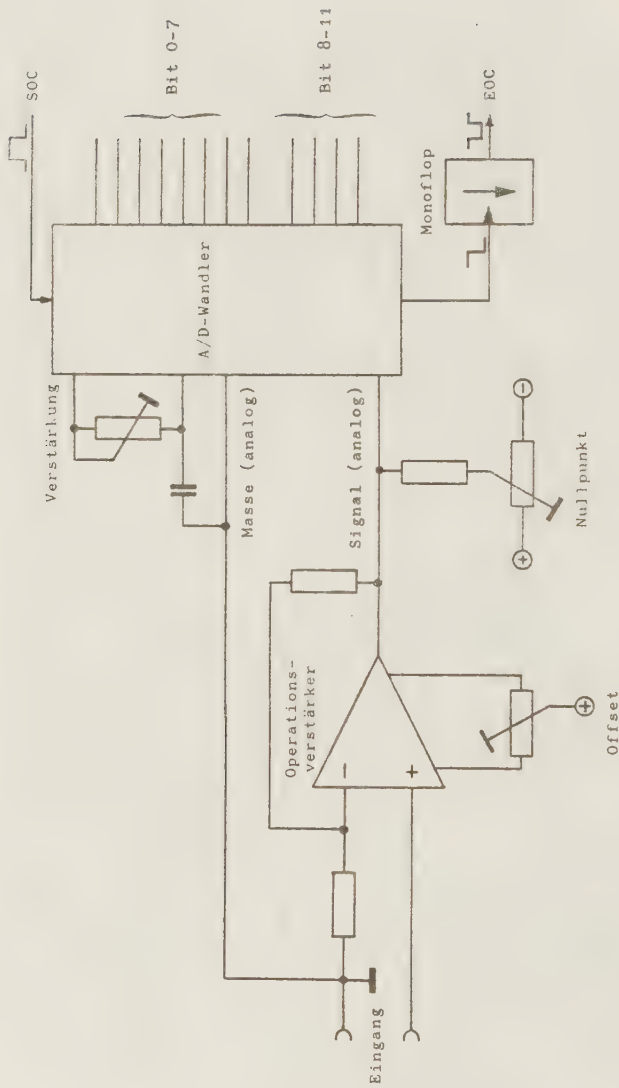
Der Transfer für ein gewandeltes Datenwort dauert somit 10.5 μs zuzüglich der Zeit für das Starten des Wandlers und der Wandelzeit (4.5 und 3.0 μs), also 18 μs .



A2.1.1. : Schaltplan der Logikplatine (s. Kap. 3.4.2.1.)



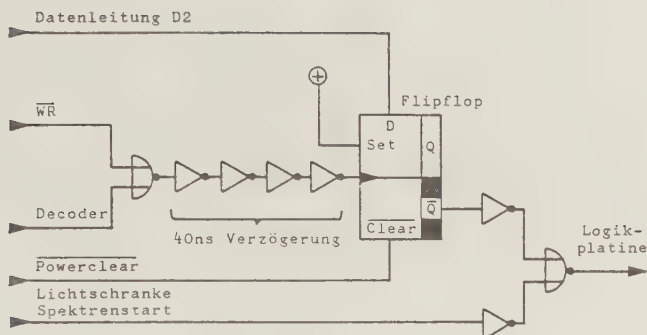
A2.2. : Schaltplan des Wechselpuffers (s. Kap. 3.4.2.2.)



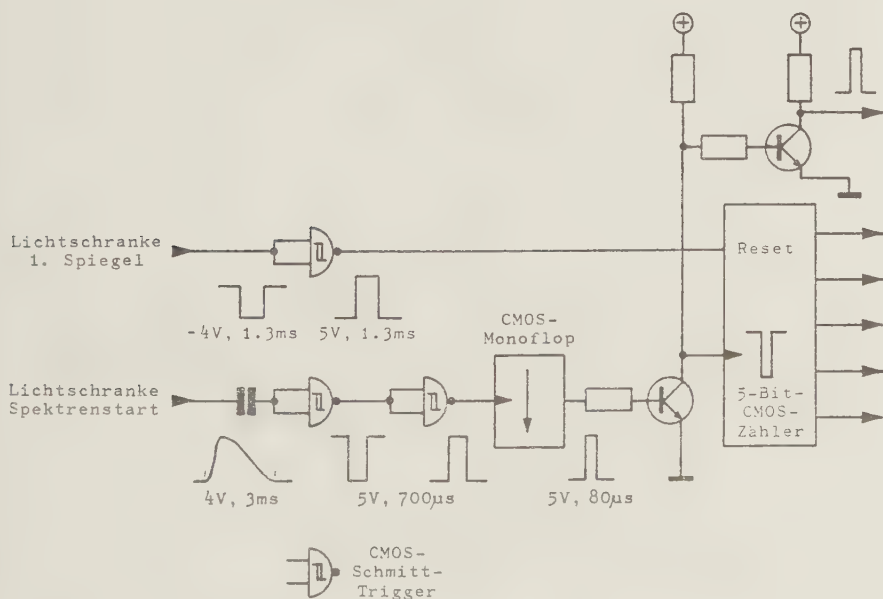
A2.3.a : Schaltplan der Eingangsstufe mit A/D-Wandler und Vorverstärker (s. Kap. 3.4.2.3)

SOC - start of conversion

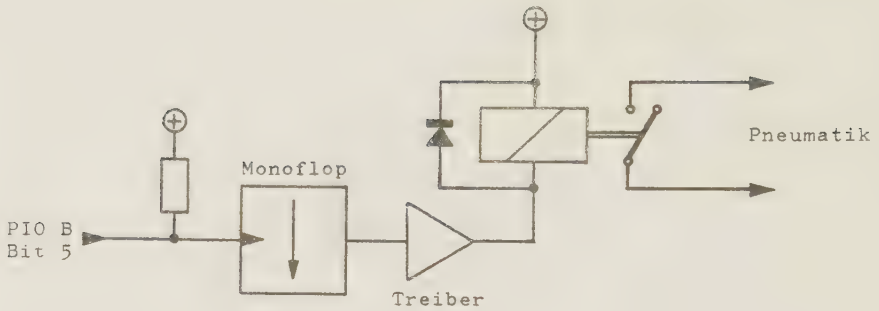
EOC - end of conversion



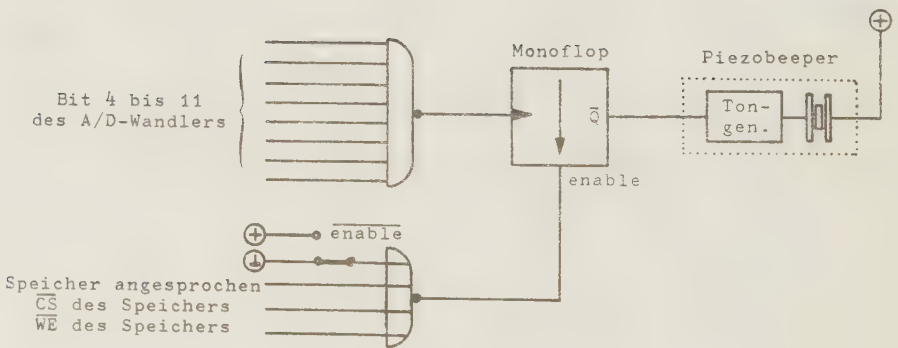
A2.3.b : Schaltplan des Moduls zur Sperrung der Lichtschränkenimpulse (s. Kap. 3.4.2.3.)



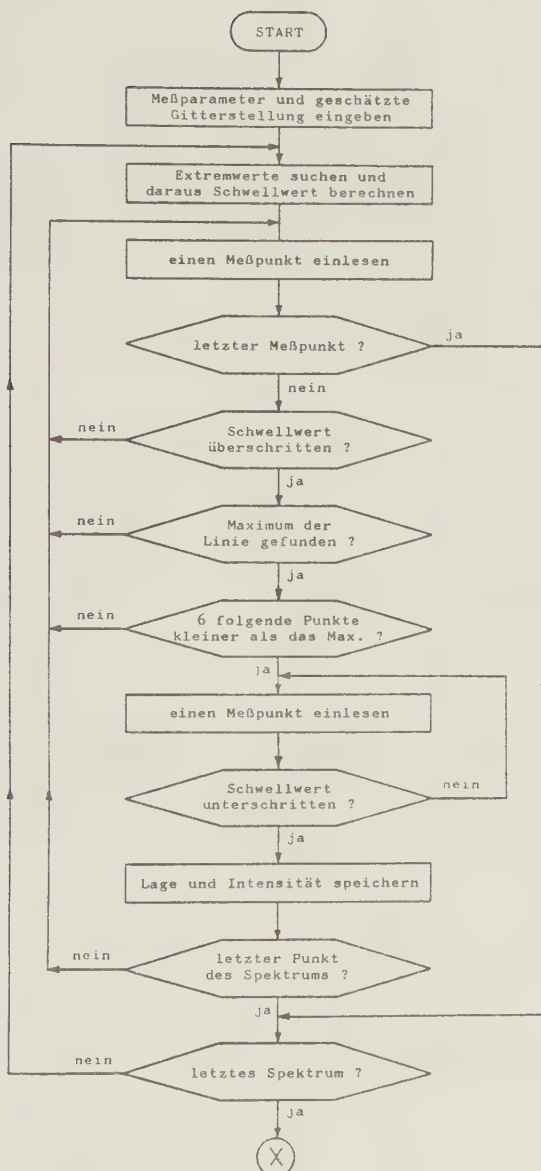
A2.3.c : Schaltplan des Triggerverstärkers und des Spiegelzählers (s. Kap. 3.4.2.3.)

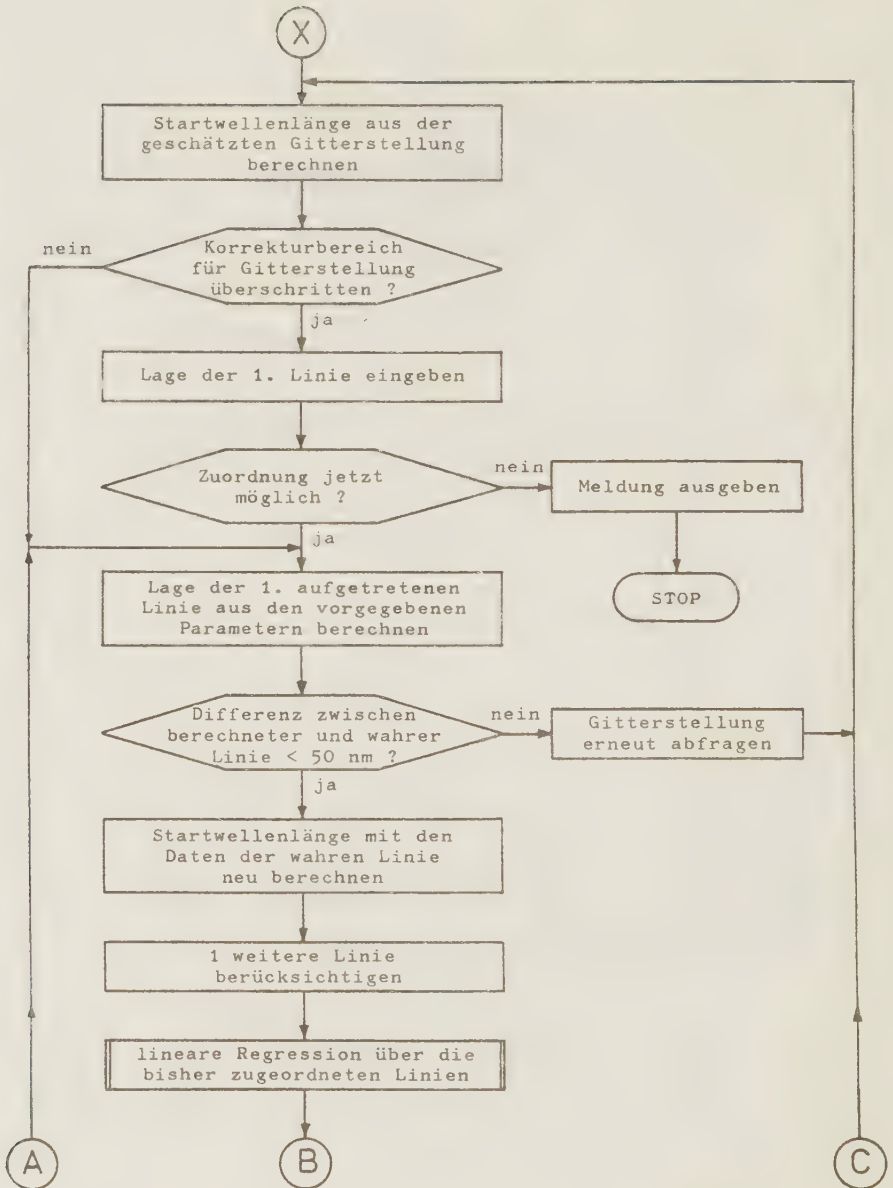


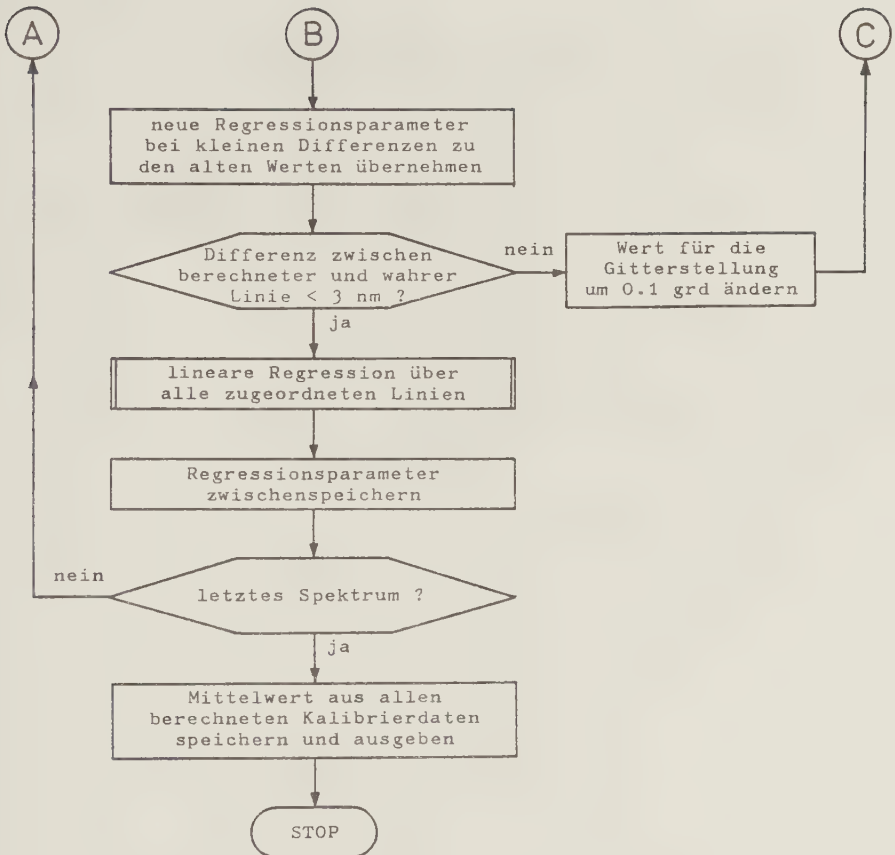
A2.3.d : Schaltplan des "Actuate"- Moduls zum Starten der Stopped-Flow-Apparatur (s. Kap. 3.4.2.3.)

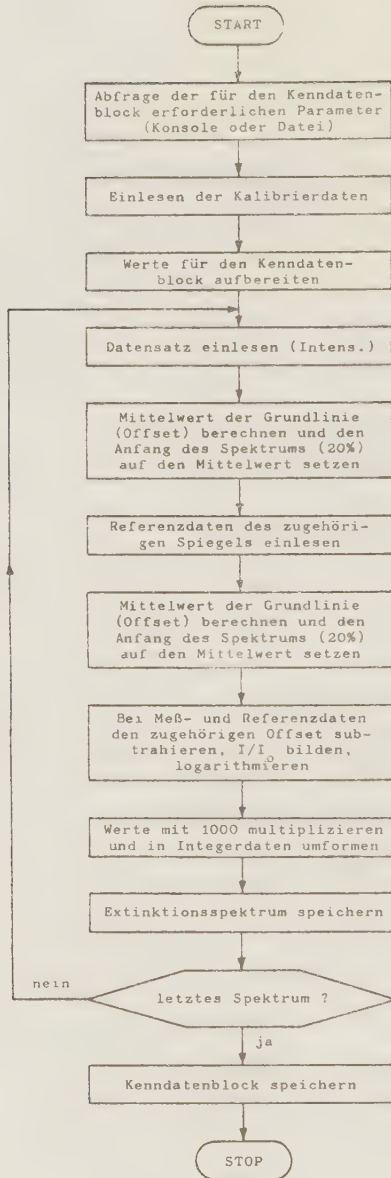


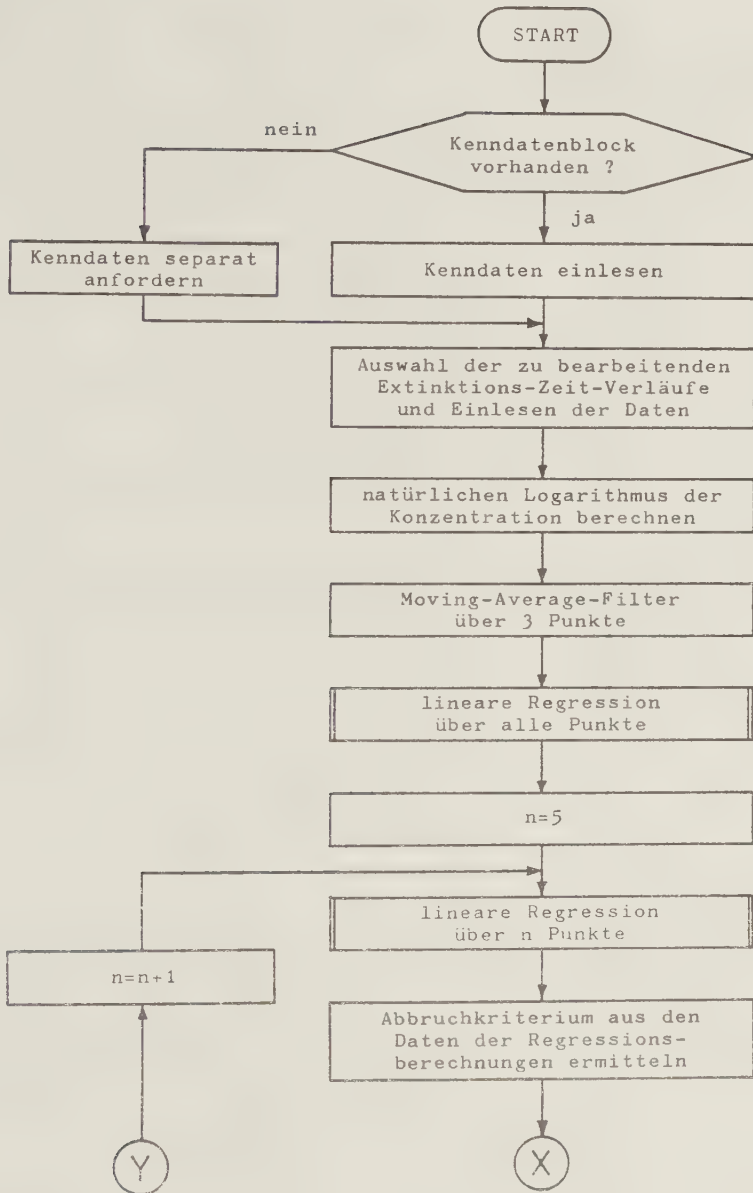
A2.3.e : Schaltplan des "Beeper"-Moduls, das bei einer Bereichsüberschreitung des A/D-Wandlers angesprochen wird (s. Kap. 3.4.2.3.)



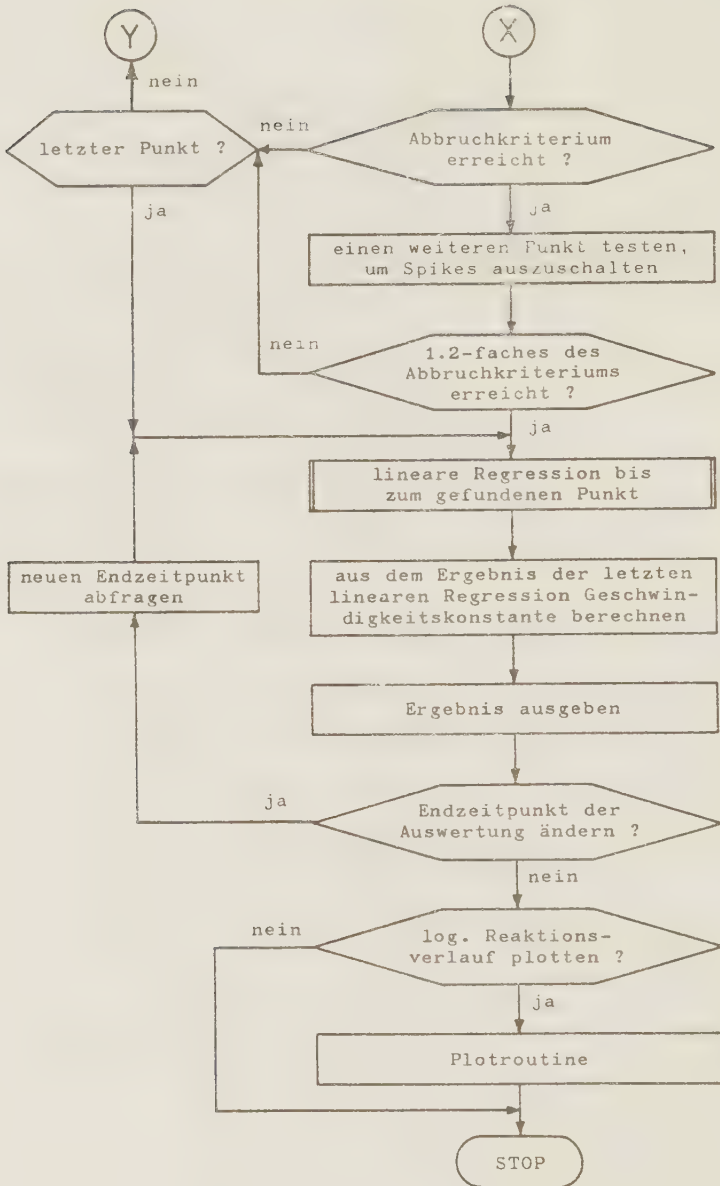








A3.3. : Flußdiagramm des Programms MEORD (1. Teil)



A.4. Aufbau des Kenndatenblocks

Nr. der Eintragung	Inhalt der Eintragung	Anzahl der Bytes
1	Kennung des Kenndatenblocks	6
2	Spektrennummer	2
3	Anzahl der Akkumulationen	2
4	Datentyp (Real/Integer-Flag)	2
5	Anzahl der Datenpunkte pro Spektrum	2
6	Anzahl der Spektren in der Datei	2
7	registrierte Spektren (jedes ...te)	2
8	Registrierzeit pro Spektrum (in ms)	2
9	Zeit zwischen 2 Datenpunkten (in μ s)	2
10	Startwellenlänge (in nm)	4
11	Endwellenlänge in (in nm)	4
12	Wellenlängeninkrement (in nm)	4
13	Minimum der gemessenen Zahlenwerte	2
14	Maximum der gemessenen Zahlenwerte	2
15	Ordinatenfaktor	2
16	Nummer des Startspiegels	2
17	Zeit bis zum Registrierbeginn	2
18	Faktor μ s/ms für Pos. 17	2
19	Kennung des Spektrentyps	2
20	Datum der Messung (Tag, Monat, Jahr)	6
21	Text 1	32
22	Text 2	32

Die meisten Angaben im Kenndatenblock werden vom Programm MEKORR automatisch in den Kenndatenblock geschrieben, einige werden separat abgefragt.

zu Pos. 1: Durch eine spezielle Zahlenkombination erkennt ein zugreifendes Programm, ob der 1. Block aus Kenndaten oder Meßwerten besteht.

zu Pos. 19: Codezahl für die Herkunft der registrierten Werte (Intensität, Transmission, Extinktion, Konzentration)

A5. Die verwendeten Lösungen

(1) Für die Reaktion zwischen Eisen(III) und Rhodanid

Stammlösungen:

A : HClO_4	1.0 mol/l
B : Fe^{3+} aus $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0.1 mol/l
in HClO_4	0.2 mol/l
C : SCN^- aus KSCN	0.01 mol/l
D : ClO_4^- aus NaClO_4	1.0 mol/l

Mischungstabelle :

Lösung	Zusammensetzung [ml]				Ionenkonzentration [mmol/l]				pH
	A	B	C	D	$[\text{H}^+]$	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{SCN}^-]$	$[\text{ClO}_4^-]$	
X1	3	10	0	95	20	4	0	400	1.93
X2	4	10	0	94	24	4	0	400	1.88
X3	6	10	0	92	32	4	0	400	1.78
X4	8	10	0	90	40	4	0	400	1.72
X5	13	10	0	85	60	4	0	400	1.60
X6	28	10	0	70	120	4	0	400	1.53
X7	53	10	0	45	220	4	0	400	1.40
Y	0	0	10	100	0	0	0.2	400	--

Von den Lösungen A - D wurde die in der Tabelle angegebene Anzahl ml mit destilliertem entgastem Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Die dann vorliegenden Ionenkonzentrationen sind im rechten Teil der Tabelle aufgeführt.

Die so hergestellten Lösungen wurden für die kinetischen Untersuchungen eingesetzt. Eine der Lösungen vom Typ X wurde in die eine Vorratsspritze gefüllt, die Lösung Y kam in die andere Vorratsspritze (s. Kap. 3.2.).

Die verwendeten Lösungen

(2) Für die Extinktionsmessung mit dem Cobaltrhodanato-komplex

Stammlösung:

5.0 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 250 ml dest. Wasser (= 20 g/l)

$M = 237.931 \text{ g/mol}$ $c = 84.06 \text{ mmol/l}$ Cobalt

alle Verdünnungen wurden mit einer 1-M-Ammoniumrhodanid-Lösung (76.12 g/l) durchgeführt

Mischungstabelle :

Lösung Nr.	Zusammensetzung [ml]		Cobalt- Konzentration [mmol/l]
	Co-Lösung	SCN^- -Lösung	
1	1	49	1.68
2	2	48	3.36
3	3	47	5.04
4	4	46	6.72
5	5	45	8.41
6	6	44	10.09
7	7	43	11.77
8	8	42	13.45
9	9	41	15.13
10	10	40	16.81

A6. Exponentielle Regression

Läßt sich aus der Theorie für einen gewonnenen Datensatz ein nichtlineares Modell ableiten, so kann es schwierig sein, die unbekannten Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate zu schätzen.

In diesem Fall kann die Kombination aus einer vorgeschalteten linearisierenden Transformation und einer anschließenden linearen Regression hilfreich sein. Die zu bestimmenden Parameter werden nach der Regression durch Rücktransformation ermittelt.

Auf diese Weise wurde in Kapitel 6. der exponentielle Zusammenhang von Konzentration und Zeit behandelt und die Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Dabei tritt das in Kap. 4.4.3. und Kap. 6.4. beschriebene Problem auf, daß das linearisierte Konzentrations-Zeit-Diagramm bei größeren Zeiten stark schwankende Werte aufweist. Dazu kommt, daß die Streuung ober- und unterhalb der Regressionsgerade unterschiedlich stark auftritt (s. Abb. 6.4).

Gerhards und Dietrich (96) beschreiben dieses Phänomen, das in gleicher Weise bei Relaxationsauswertungen in der NMR-Spektroskopie auftritt.

Bei der exponentiellen Regression werden die gesuchten Regressionsparameter so geschätzt, daß die Summe der quadratischen Abweichungen von der Exponentialkurve minimal wird. Es handelt sich dabei um das gleiche Verfahren wie bei der linearen Regression.

Ein von Stevens und Hiorns entwickeltes least-squares-Verfahren mit Iteration für exponentielle Zielfunktionen wurde von Gerhards und Dietrich (96) verbessert und auf die Anforderungen der NMR-Spektroskopie angepaßt.

Die weiterentwickelte Version dieses Programms wurde so verändert, daß auch die rapidspektrometrischen Daten bearbeitet werden können. Zusätzlich war es erforderlich, die ersten beiden Datenpaare unberücksichtigt zu lassen, da die kleinen Zeiten von 0 bzw. 6.25 ms zu Problemen bei der Rechnung führten.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle A6.1 zusammen mit den durch die lineare Regression gewonnenen Daten aufgeführt. Die Tabelle zeigt, daß die über die exponentielle Regression ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_0 bei hohen pH-Werten größer und bei niedrigen pH-Werten kleiner sind als die vergleichbaren Werte, die durch eine lineare Regression gewonnen wurden.

Die analog zu der in Kap. 6.4.1. beschriebenen Auswertung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für die beiden Teilreaktionen sind zusammen mit den zugehörigen Standardabweichungen in Tabelle A6.2 aufgelistet.

Ein Vergleich der Werte mit denen, die durch die linearisierende Transformation mit anschließender Regression gewonnen wurden, zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten, die nach der exponentiellen Methode für k_1 berechnet wurden, fast alle negativ sind und keine kontinuierliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Die Standardabweichung dieser Werte liegt bei 33 bis 110%. Die mit der exponentiellen Regression berechneten Werte für k_2 sind größer und besitzen eine stärkere Standardabweichung als die mit der linearen Regression ermittelten Werte. Die Geschwindigkeitskonstanten, die mit der exponentiellen Regression berechnet wurden, unterscheiden sich stark von den vergleichbaren Literaturwerten (s. Tab. 6.6).

Auf die Berechnung thermodynamischer Daten aus diesen Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. A6.2b) wurde verzichtet.

T [°C]	pH	$1/[H^+]$ [1/mol]	k_o exp. Reg. [1/s]	k_o lin. Reg. [1/s]
19	1.93	85	11.19	10.20
19	1.88	76	9.83	9.72
19	1.78	60	7.86	7.76
19	1.72	52	6.91	6.79
19	1.60	40	5.01	5.45
19	1.53	34	3.35	4.75
19	1.40	25	2.53	3.69
21	1.93	85	13.88	12.46
21	1.88	76	12.41	11.17
21	1.78	60	10.62	9.05
21	1.72	52	9.19	7.98
21	1.60	40	6.51	6.40
21	1.53	34	6.34	5.50
21	1.40	25	4.15	4.50
23	1.93	85	15.34	13.76
23	1.88	76	15.74	12.89
23	1.78	60	11.99	10.67
23	1.72	52	10.16	9.34
23	1.60	40	8.05	7.25
23	1.53	34	5.98	6.27
23	1.40	25	3.42	4.79
25	1.93	85	20.81	16.76
25	1.88	76	17.54	14.75
25	1.78	60	17.23	12.73
25	1.72	52	13.33	10.84
25	1.60	40	9.55	8.57
25	1.53	34	6.07	6.91
25	1.40	25	3.99	6.04

Tabelle A6.1 : Ergebnisse der 28 Einzelmessungen der Reaktion zum Eisenmonorhodanatokomplex nach 2 Auswertemethoden.

exp. Reg. - exponentielle Regression
lin. Reg. - lineare Regression nach Logarithmierung
 k_o - Geschwindigkeitskonstante für die gesamte Reaktion

T [°C]	Achsen- abschn. [1/s]	Steigung [mol/(l·s)]	Streuung		
			s_R [1/s]	s_a [1/s]	s_b (s.u.)
19	-1.093	0.1460	0.345	0.363	6.38
21	0.553	0.1592	0.436	0.460	8.07
23	-1.167	0.2066	0.914	0.963	16.92
25	-2.162	0.2786	1.635	1.723	30.27

Tabelle A6.2a : Resultat der exponentiellen Regression der 4 Meßreihen zur Untersuchung der Bildung des Eisenmonorhodanatokomplexes.
(graphische Darstellung s. Abb. A6.1)

s_R - Reststreuung

s_a - Standardabweichung des Achsenabschnitts

s_b - Standardabw. der Steigung in mmol/(l·s)

T [°C]	K_d [mmol/l]	K_h [mmol/l]	k_1 [1/(mol·s)]	k_2 [1/(mol·s)]
19	6.51	1.53	-128	11213
21	6.64	1.69	64	10903
23	6.77	1.86	-100	12665
25	6.90	2.05	-243	15270

Tabelle A6.2b : Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Regressionswerten der Tabelle A6.2a unter Verwendung der korrigierten Komplexkonstanten K_h und K_d .

T [°C]	s_{k1}		s_{k2}	
	[1/(mol·s)]	[%]	[1/(mol·s)]	[%]
19	42.7	33	490	4
21	53.2	83	553	5
23	109.8	110	1037	8
25	193.6	80	1659	11

Tabelle A6.2c : Standardabw. der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 aus der Reststreuung in Tab. A6.2a

Die Unterschiede in den Resultaten beider Regressionsmethoden sind relativ groß. Die exponentielle Methode bietet den Vorteil, daß durch die verwendete höhere Punktzahl eine größere Genauigkeit erzielt werden kann. Die Auswertung mit vorgeschalteter Transformation ins lineare System ist nur bis zu einem bestimmten Zeitpunkt möglich. Somit muß auf die Größe des auszuwertenden Bereichs Einfluß genommen werden. Das bewirkt, daß der auch in der exponentiellen Domäne stark streuende Bereich größerer Zeiten unberücksichtigt bleibt.

In Abb. A6.1 sind 2 Reaktionsverläufe mit den zugehörigen exponentiellen Regressionskurven dargestellt.

Abb. A6.1a zeigt die Konzentrations-Zeit-Kurve einer Reaktion (19°C , $\text{pH} = 1.78$), die bei beiden Auswertemethoden zu fast gleichen Geschwindigkeitskonstanten führte.

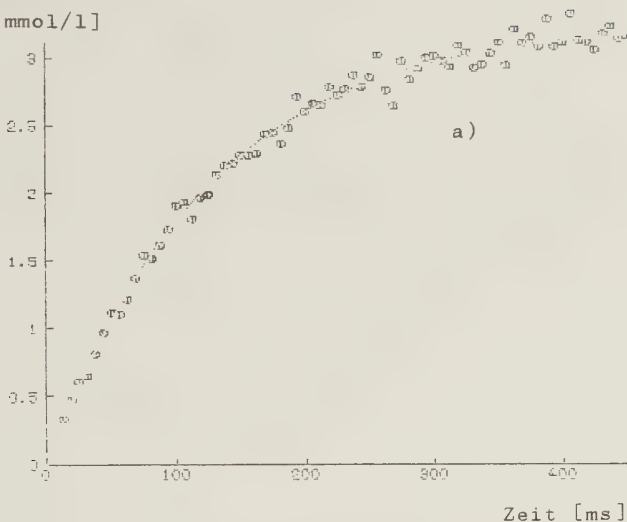
Abb. A6.1b stellt eine weniger erfolgreiche Regression dar. Bei dieser Reaktion (23°C , $\text{pH} = 1.88$) unterscheiden sich die nach beiden Methoden gefundenen Geschwindigkeitskonstanten um etwa 20%. Man erkennt, daß die Anpassung im Bereich der größten Steigung unzureichend ist. In diesem Fall bekam die Bewertung der Meßpunkte im relativ flachen Bereich der Exponentialkurve ein hohes Gewicht. Bei der linearen Regression wurden nur die Werte bis zu einem Endzeitpunkt von 75 ms berücksichtigt. Die ersten beiden Werte, die bei der exponentiellen Regression unberücksichtigt bleiben mußten (s.o.), wurden dagegen mit in die Regression einbezogen.

Es ist deutlich zu erkennen, daß beide Auswertemethoden recht unterschiedlich sind und das Ergebnis in vielen Fällen stark von der Methode abhängt.

Die exponentielle Regression ist die richtigere Methode. Die lineare Regression nach Logarithmierung lieferte Werte, die mit den wenigen vergleichbaren Literaturwerten besser übereinstimmten. Welche Methode die geeignetere ist, läßt sich nur durch weitere Untersuchungen klären. Diese Untersuchungen würden jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Konzentration

[mmol/l]



Konzentration

[mmol/l]

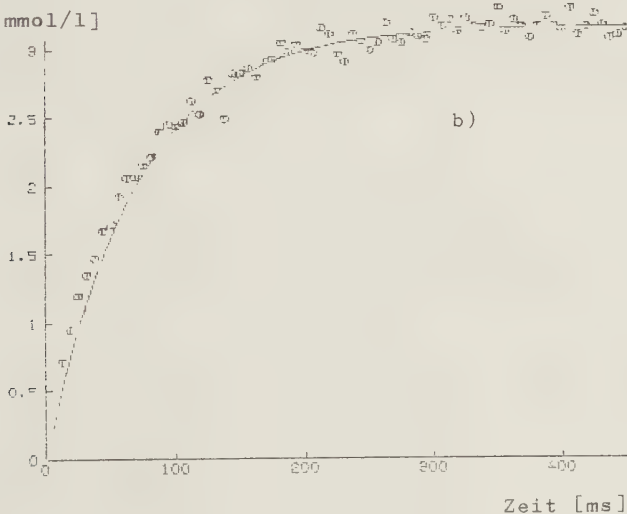


Abb. A6.1 : Konzentrations-Zeit-Beziehung für die gefärbte Komponente der Eisen-Rhodanid-Reaktion

(Meßwerte und exponentiell angepaßte Regressionkurve)

Bedingungen: a) 19 °C pH = 1.78
b) 23 °C pH = 1.88

Lebenslauf

02.07.1953	Geboren in Jüterbog als Sohn der Eheleute Elisabeth und Friedrich Mentfewitz
1960 - 1964	Besuch der Volksschule (Martin Luther Schule) in Herten
1964 - 1973	Besuch des mathematisch-naturwiss. Gymnasiums in Herten
22.05.1973	Abitur
02.07.1973 - 30.06.1975	Dienst bei der Bundeswehr in der Fernmeldeausbildungskompanie 1/I in Coesfeld
01.10.1975	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
14.04.1978	Vordiplom
15.11.1980 - 14.11.1981	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum
Februar 1982	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie bei Prof. Dr. G. Bergmann
01.12.1982 - 30.06.1983	Wiss. Hilfskraft am Lehrstuhl für Analytische Chemie
01.07.1983 - 30.11.1987	Wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl für Analytische Chemie
seit 01.12.1987	Regierungsangestellter bei der Landesanstalt für Immissionsschutz in Essen

